Presented to the

Department of

Chemical Engineering

and

Applied Chemistry

by

Canadian General Electric Co.

Through

Mr. L.M. Price

of the class of 1923

Chemisch-technische

Untersuchungsmethoden.

Unter Mitwirkung von

E. Adam, P. Aulich, F. Barnstein, O. Böttcher †, A. Bujard, C. Councler †, K. Dieterich, K. Dümmler, A. Ebertz, C. v. Eckenbrecher, A. Eibner, F. Fischer, F. Frank, H. Freudenberg, E. Gildemeister, R. Gnehm, O. Guttmann †, E. Haselhoff, W. Herzberg, D. Holde, W. Klapproth, H. Köhler, Ph. Kreiling, K. B. Lehmann, J. Lewkowitsch, C. J. Lintner, E. O. v. Lippmann, E. Marckwald, J. Meßner, J. Päßler, O. Pfeiffer, O. Pufahl, O. Schluttig, K. Schoch, G. Schüle, L. Tietjens, K. Windisch, L. W. Winkler

herausgegeben von

Dr. Georg Lunge, emer. Professor der technischen Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich,

und

Dr. Ernst Berl, Privatdozent, Chefchemiker der Fabrique de Soie artificielle de Tubize, Belgien.

Vierter Band.

Sechste, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage.

Mit 56 in den Text gedruckten Figuren und 4 Tafeln.

Berlin.

Verlag von Julius Springer.

1911.

Inhaltsverzeichnis.

Rohstoffe, Erzeugnisse und Hilfsprodukte der Zuckerfabrikation[1].

Von

Prof. Dr. Edmund O. von Lippmann in Halle a. d. S.

I. Die Zuckerrübe.

Richtigkeit und praktischer Wert der Untersuchung sind in hohem Maße von einer sorgfältigen Entnahme wirklich zutreffender Durchschnittsproben [2]) abhängig, besonders da die Rüben ein höchst ungleichmäßiges Material darstellen; denn nicht nur sind die Unterschiede im Zuckergehalte verschiedener, auf demselben Felde gewachsener Rüben häufig sehr groß, sondern auch in der einzelnen Rübe ist der Zucker keineswegs gleichmäßig verteilt. Sollen Durchschnittsproben ganzer Rüben gesammelt werden, so verwendet man am besten die zur Ermittelung der „Schmutzprozente" während des Entladens der Wagen oder Waggons entnommenen Proben, deren Gesamtgewicht stets mindestens

---

[1]) Vorbemerkung. Auch bei der Neugestaltung dieses, in der ersten Auflage unter der Mitwirkung des Herrn Dr. G. Pulvermacher, in der vorliegenden unter der des Herrn Th. Hübener bearbeiteten Abschnittes lag es nicht in der Absicht des Verfassers, sämtliche vorgeschlagenen Untersuchungsweisen zu besprechen oder zu kritisieren, er mußte sich vielmehr abermals der Hauptsache nach darauf beschränken, die zumeist üblichen und praktisch genügend bewährten Methoden anzuführen und zu beschreiben, wobei außerdem in mancher Hinsicht auf die übrigen Teile des vorliegenden Werkes zu verweisen war. Im ganzen wurde jene Kürze angestrebt, die für Berufschemiker genügt, und die Anordnung so getroffen, daß jedes prinzipiell wichtige Verfahren da, wo es zum ersten Male auftaucht, auch gleich erschöpfend abgehandelt wird, so daß alles Zugehörige sich an dieser einen Stelle möglichst vereinigt findet. Der Natur der Sache nach sind Lücken und Irrtümer wohl unausbleiblich, und der Verfasser ersucht die Leser, ihn freundlichst auf solche aufmerksam zu machen. — Herr Prof. Dr. A. Herzfeld in Berlin hatte die Güte, eine Korrektur dieses Abschnittes mitzulesen und verschiedene wertvolle Bemerkungen und Zusätze beizufügen; die unter seiner Redaktion erschienene „Anweisung für einheitliche Betriebsuntersuchungen in Rohzuckerfabriken" (Berlin 1910, ausgearbeitet durch eine Kommission deutscher Zuckerindustrieller) hat natürlich ganz besondere Beachtung gefunden. — Die Literatur ist vollständig berücksichtigt bis zum 1. Oktober 1910.

[2]) Vgl. Claassen, Vereinszeitschr. 1896, S. 98; Korrespondenzbl. 1893, Nr. 11; Herrmann, „Verlustbestimmung und Betriebskontrolle der Zuckerfabriken" (Magdeburg und Wien 1905).

einige Zentner beträgt; infolgedessen ist, da man nicht die ganze Menge auf einmal verarbeiten kann, eine weitere Auswahl nötig, die unter allen Umständen mit gewissen Willkürlichkeiten verbunden bleibt, ja dem Wesen der Sache nach gar nie eine wirklich ganz entsprechende sein kann. Die ausgewählten Rüben werden gewaschen oder mit einer scharfen Bürste gereinigt und in der Regel durch Abschneiden der Köpfe sowie der dünneren Schwanzenden von den zur Verarbeitung auf Zucker ungeeigneten Teilen befreit. Gefrorene Rüben läßt man vor der Untersuchung erst allmählich in einem mäßig warmen Raume auftauen.

Die Untersuchung bestimmter, z. B. von auswärts eingeschickter Rübensendungen erfolgt am besten gemäß der hierzu von den österreichischen Chemikern besonders vereinbarten Vorschrift [1]). Zur Erzielung einer richtigen Durchschnittsprobe sind, falls nur wenige Wurzeln eingesendet wurden, sämtliche Rüben zu zerkleinern (s. unten); ist eine größere Anzahl von Rüben vorhanden, so wird von jeder ein ihrer Größe entsprechender aliquoter Teil (ein Ausschnitt oder Segment der Länge nach) zur Zerkleinerung gebracht. Zu einer Probe, also zu einer Zuckerbestimmung sollen höchstens 20 Rüben benutzt werden. Enthält das eingesandte Muster mehr als 20 Rüben, so wird es in mehrere kleinere Muster von gleichem Gewichte geteilt, und der arithmetische Durchschnitt sämtlicher Befunde gilt als Zuckergehalt des Gesamtmusters.

Um gleichartige Musterproben, z. B. zur Versendung behufs Analyse durch zwei verschiedene Handelschemiker, zu erhalten, sind die betreffenden Rüben nach dem Köpfen und Putzen jede für sich zu wägen und dann dem Gewichte oder (entsprechend dem Augenscheine) der Größe nach, und zwar mit dem niedrigsten (kleinsten) Gewichte beginnend und mit dem höchsten (größten) endend, in eine Reihe zu legen. Die Rüben 1, 3, 5, 7, 9 usw. bilden die eine, die Rüben 2, 4, 6, 8, 10 usw. die zweite Probe.

Damit auf die eventuelle Austrocknung und die durch sie veränderte Zusammensetzung der Rüben Rücksicht genommen werden könne, ist bei Absendung der Proben das Gesamtgewicht der gereinigten Rüben zu ermitteln und dem untersuchenden Chemiker mitzuteilen.

Viel leichter als von ganzen Rüben läßt sich eine zutreffende Durchschnittsprobe [2]) von den frischen Rübenschnitzeln erhalten. Man entnimmt diese in möglichst kurzen Zwischenräumen von der Fördervorrichtung und sammelt die gleich großen Proben in einem gut verschließbaren Gefäße, dessen Inhalt in der Regel alle 3—4 Stunden, wenn aber zersetzte Rüben verarbeitet werden, jede Stunde, gründlich durchgemischt wird; mechanische (selbsttätige) Probenehmer haben sich zu diesem Zwecke noch nicht genügend bewährt. Falls das Brühverfahren angewandt wird, ist besonders darauf zu achten, daß die Schnitzel keinen Wasserdampf aufnehmen.

---

[1]) Jahr- und Adressenbuch der Zuckerfabriken und Raffinerien Österreich-Ungarns **1909**/10, 81. S. auch Ledoux, „Sucrerie Belge" **38**, 218; 1909.

[2]) Über die richtige Art der Probenahmen vgl. stets die oben erwähnte „Anweisung" (Berlin 1910); Rübenschnitzel: S. 2.

Rüben sowohl wie Rübenschnitzel müssen zum Zwecke der Untersuchung in ausreichender Menge [1]) einer weitgehenden Zerkleinerung unterworfen werden, bei der jeder Saftverlust zu vermeiden ist. Aus ersteren wird mit Hilfe der Kiehleschen Rübenschleifmaschine, der Rübenbohrmaschine von Keil und Dolle [2]), oder der besonders in Österreich sehr verbreiteten Stanek-Pernerschen Reibe, aus letzteren durch die ebenfalls von Kiehle konstruierte Quetschmühle [3]) ein äußerst feiner, sog. „unfühlbarer, geschliffener" Brei gewonnen; in vorzüglicher Beschaffenheit läßt sich solcher rasch und billig, und zwar aus allen Materialien, auch mittels der Vorrichtungen von Herles [4]) und von Pellet [5]) erhalten. Ein gröberer, aber gleichmäßig zerteilter Brei, der jedoch für die meisten Zwecke vollständig genügt, wird aus Rüben mittels Handreiben, aus Schnitzeln durch ein- bzw. zweimaliges Zerkleinern mittels der bekannten, neuerdings sehr verbesserten Fleischhackmaschinen oder Messerhackmaschinen erzeugt. Erwähnt sei schließlich noch die von Dehne in Halberstadt konstruierte Bohrmaschine [6]), sowie jene von M. Wahrendorf in Oschersleben, die angeblich ohne motorischen, ja selbst ohne indirekten Handbetrieb (d. h. ohne Schwungrad und Transmission) stets sehr gleichmäßigen Brei ohne allen Saftverlust ergibt. Alle diese Apparate sind stets in mechanisch tadellosem Zustande und peinlich rein und sauber zu erhalten.

Der Brei (am besten etwa 1 kg) wird vor dem Gebrauche sorgfältig durchgemischt und in mit Deckel verschließbare Gefäße gebracht; die für die Einzelbestimmungen nötigen Mengen sind wegen der durch den starken Wassergehalt bedingten leichten Veränderlichkeit des Breies möglichst schnell hintereinander abzuwägen und die Gefäße nach jeder Probeentnahme wieder zu bedecken. Nach Pellet [7]) soll sich jedoch der Brei in gut bedeckten Gefäßen und bei mittlerer Temperatur immerhin 3—5 Stunden unzersetzt aufbewahren lassen, und zwar ohne jeden konservierenden Zusatz.

A. Bestimmung des Zuckergehaltes.

Die zur Zuckerbestimmung abzuwägende Substanzmenge beträgt gemäß der im Jahre 1900 erlassenen Vorschrift der „Internationalen Kommission für einheitliche Methoden der Zuckeruntersuchungen" 26 g [8]).

---

[1]) Herstellung und Verwendung zu kleiner Probemengen kann nach Le Docte zu sehr erheblichen Differenzen (0,4 % u. mehr) Veranlassung geben (Sucrerie Belge **39**, 128; 1910)

[2]) Vereinszeitschr. **1889**, 584; vgl. auch Frühling, „Anleitung", **1903**, 198.

[3]) Vereinszeitschr. **1892**, 281; sie bedingt leicht Saftverlust und Erwärmung des Breies.

[4]) Zeitschr. für Zuckerindustrie in Böhmen **25**, 209; 1900 und **26**, 167; 1901.

[5]) Sucrerie indigène, **62**, 644; 1903; „Sans Pareil" genannt.

[6]) Zentralbl. für die Zuckerindustrie der Welt **1897**, 65.

[7]) Bull. Ass. Chim. **23**, 539; 1905.

[8]) Vereinzeitschr. **1900**, 357.

Diese Menge ist das „Normalgewicht“ für den in Deutschland und, mit Ausnahme des offiziellen Frankreichs, auch in fast allen anderen Ländern üblichen Polarisationsapparat von Soleil-Ventzke-Scheibler, dessen Einrichtung und Gebrauch, namentlich in den verschiedenen, von Schmidt und Haensch erdachten Modifikationen, als bekannt vorausgesetzt wird [1]); der erwähnten internationalen Vorschrift von 1900 zufolge sollen fortan ausschließlich Halbschattenapparate zur Anwendung gelangen. Der Hundertpunkt des Saccharimeters wird, nach Interpretation der „Physikalisch-Technischen Reichsanstalt“, festgestellt[2]), indem man bei 20° C[3]) im 200-mm-Rohre eine Lösung polarisiert, die bei 20° C in 100 ccm 26 g chemisch reinen Zucker enthält, der mit Messinggewichten von 8,4 Dichte in Luft von 0,0012 Dichte abgewogen wurde (oder 26,016 g Zucker, falls das Gewicht im luftleeren Raum zugrunde gelegt wird); hierbei gilt 1 ccm als Volum von 1 g Wasser bei 4° C, im luftleeren Raume abgewogen, entsprechend dem Volum von O . 997 174 g Wasser, bei 20° C in Luft und mit Messinggewichten abgewogen. Jeder Teilstrich der Skala entspricht, wie ersichtlich, einer Zuckermenge von 0,26 g in 100 ccm der Lösung; wägt man also von irgendeinem Zucker oder zuckerhaltigen Stoffe 26 g wie angegeben ab, löst bei 20° C zu 100 wahren ccm und bestimmt die Ablenkung in einem 200 mm langen Rohre bei 20° C, so erhält man ohne weitere Rechnung den Prozentgehalt der angewandten Substanz an Zucker. — Um zu richtigen Ablesungen zu gelangen, ist, wie Schönrock ausdrücklich hervorhebt[4]), bei Benützung weißen Lichtes zu berücksichtigen, daß auch verschiedene weiße Lichtquellen, besonders wenn verschiedene Beobachter in Frage kommen, immer noch merkliche Differenzen bedingen, die erst dann verschwinden, wenn man das Licht durch eine 1,5 cm dicke Schicht von 6proz. Kaliumbichromatlösung reinigt.

In der Praxis steht zurzeit noch vielerorts, namentlich in den Zuckerfabriken, das sog. „alte“ Normalgewicht von 26,048 g in Benützung, das sich nicht auf wahre ccm bezieht, sondern auf Mohrsche: 26,048 g Zucker (in der Luft abgewogen) drehen, bei 17,5° C zu 100 ccm gelöst und in einer Röhre von 200 mm Länge bei 17,5° C untersucht, die Polarisationsebene um 100°, und es entspricht jeder Teilstrich der Skala einer Zuckermenge von 0,26048 g in 100 ccm der Lösung.

Ein für allemal sei hier sogleich bemerkt, daß nach Herzfelds Untersuchungen (a. a. O.) genaue und richtige polarimetrische Resultate nur dann zu erzielen sind, wenn die Temperatur der Polarimeter,

---

[1]) Den käuflichen Apparaten sind überdies stets genaue Gebrauchsanweisungen beigegeben. — Über die Kontrolle der Apparate durch Normalquarzplatten und die großen Fehler, die hierbei Pressungen dieser Platten (und infolgedessen auch wechselnde Temperaturen!) veranlassen können, s. Herzfeld, Vereinszeitschr. **1899**, 1, und Wiechmann, ebenda, S. 266; über die durch Konstruktion und Handhabung der Polarimeter ev. bedingten Fehler, deren Ermittelung und Beseitigung, Kovar, Öst.-Ung. Zeitschr. für Zuckerindustrie **1901**, 448.

[2]) Vereinszeitschr. **1901**, 542.

[3]) Vereinszeitschr. **1900**, 997.

[4]) Vereinszeitschr. **1904**, 521.

der sämtlichen Geräte und der Arbeitsräume vor Anstellung der Versuche mindestens drei Stunden lang konstant erhalten wurde; weicht die Beobachtungstemperatur um mehr als einige Grade C von der Justierungstemperatur (20 oder 17,5° C) ab, so genügt die bloße Einstellung des Nullpunktes nicht mehr zur Kontrolle des Apparates, weil sich mit der Temperatur auch der Wert der Skala ändert. In diesem Falle muß man den Wert der Kontrollquarzplatten (die nicht eingekittet sein dürfen) mittels einer Normallösung chemisch reinen Zuckers für eine bestimmte (z. B. die in der Regel herrschende) Temperatur feststellen, diese aber dann auch bei allen übrigen Analysen einhalten. Anderenfalls sind bedeutende und ihrer Größe nach wechselnde Fehler, die bis ± 0,65° betragen können, ganz unvermeidlich. Kölbchen, Gefäße u. s. f. müssen ebenfalls bei der Justierungstemperatur geeicht sein.

Die Rübenanalyse durch die Zuckerbestimmung im Safte, d. h. durch Polarisation des Preßsaftes und Ausrechnung „auf Rübe" mittels eines „Saftgehaltfaktors" von 0,95, ist als willkürlich und ganz unzuverlässig unbedingt zu verwerfen und durch jene der Zuckerbestimmung in der Rübe zu ersetzen. Diese erfolgt gegenwärtig, da die kalte alkoholische Digestion des Rübenbreies nach Stammer[1]) wegen ihrer Umständlichkeit und ihrer zahlreichen Fehlerquellen außer Gebrauch gekommen ist, hauptsächlich nach vier Methoden: der heißen alkoholischen Extraktion und Digestion und der heißen und kalten wäßrigen Digestion.

Insoweit unbedingte wissenschaftliche Genauigkeit gefordert wird, ist auch heute noch die, ursprünglich von Scheibler[2]) angegebene, von Sickel[3]) verbesserte

alkoholische Extraktion

vorzuziehen, da sie nicht nur, richtige Ausführung vorausgesetzt, auch stets richtige, genaue und vom Volumen des Rübenmarkes unbeeinflußte Zahlen liefert, sondern auch den wesentlichen Vorteil bietet, daß man sich jederzeit davon überzeugen kann, ob alle polarisierende, lösliche Substanz wirklich ausgelaugt ist, eine Kontrolle, die bei den verschiedenen **Digestionsmethoden** in gleicher Weise nicht möglich erscheint.

Der zur Ausführung der alkoholischen Extraktion zumeist in Gebrauch stehende Apparat ist der von Sickel abgeänderte Soxhletsche Heberextraktionsapparat, der in Fig. 1 dargestellt und so allgemein bekannt ist, daß er einer besonderen Beschreibung an dieser Stelle nicht bedarf. Sehr zweckmäßig und in der Handhabung besonders bequem und sicher ist der Apparat in einer ihm von Herzfeld[4]) gegebenen,

---

[1]) Vereinszeitschr. 1883, 206; 1884, 73.
[2]) Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie III, S. 242.
[3]) Vereinszeitschr. 1879, 692.
[4]) Vereinszeitschr. 1901, 334; vgl. auch Baumann, ebenda 1890, 689.

hier ebenfalls abgebildeten Gestalt (Fig. 2): 1. Zu unterst befindet sich der Extraktionskolben *A*, bestehend aus zwei fast kugelförmigen Hälften von je etwa 100 ccm Inhalt; verbunden sind diese durch ein kurzes, etwa 1 cm weites Rohr, das eine Marke trägt, bis zu der die untere

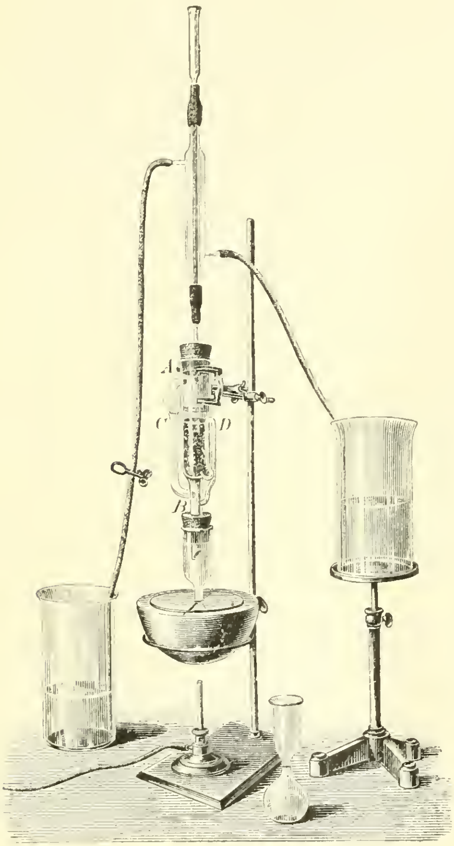


Fig. 1.

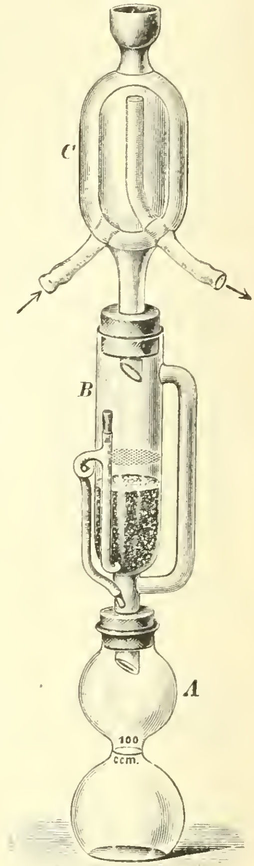


Fig. 2.

Hälfte genau 100 ccm faßt $\left(\text{bei } t = \frac{20^0}{4^0}\right)$. 2. Der nun folgende Extraktionsapparat *B* ist der Müllersche[1]), der die Entnahme von Proben der auslaugenden Flüssigkeit durch ein seitlich angebrachtes, für gewöhnlich durch einen kleinen Stopfen verschlossenes Röhrchen gestattet; vor die innere Öffnung des Heberrohres wird ein rundes Drahtnetz von

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 5, 232; 1892.

3 cm Durchmesser gelegt. 3. Den Abschluß bildet ein Soxhletscher Glaskühler in der von Richter angefertigten (vom „Institut für Zuckerindustrie", Berlin, Amrumer Straße, zu beziehenden) gedrungenen Form. Der ganze Apparat steht in einem Wasserbade von solcher Tiefe, daß das Sieden in *A* rasch und kräftig genug erfolgt, um alle 3—4 Minuten den Heber in Tätigkeit treten zu lassen.

Von dem Rübenbrei[1]) werden 26 g in einer Neusilberschale mit flacher Schnauze abgewogen und in ihr sogleich[2]) mit 3 ccm Bleiessig[3]) und einigen ccm 90proz. Alkohol (mittels eines Glasstabes) gut verrührt; dieser sofortige Bleiessigzusatz hat nicht nur den Zweck, Nichtzuckerstoffe unlöslich an Blei zu binden, sondern wirkt auch auf den Quellungszustand des Markes in günstiger Weise ein und vermindert dadurch die Extraktionsdauer. Das Gemenge spült man mit 90proz. Alkohol verlustlos in den Extraktionsapparat *B*, verteilt den Brei in dessen unterem Teile locker und gleichmäßig und spült den Glasstab mit Alkohol ab; die Menge des Alkohols ist so zu bemessen, daß sich schließlich in *A* etwa 75 ccm Flüssigkeit befinden. Man setzt nun den Apparat in Gang, nimmt nach zwei Stunden eine Probe der Auslaugeflüssigkeit und prüft sie mittels der Ihlschen[4]), von Müller und Ohlmer[5]) weiter ausgebildeten α-Naphtholreaktion; diese ist, gemäß den „Beschlüssen[6]) der im Dienste der Zuckerindustrie tätigen österreichisch-ungarischen öffentlichen Chemiker" am besten in der Art auszuführen, daß einige Tropfen der Probeflüssigkeit mit destilliertem Wasser in einem Reagenzglase auf 2 ccm verdünnt, mit 2 Tropfen tunlichst frischbereiteter 20proz. alkoholischer α-Naphthollösung gut durchgeschüttelt und schließlich mit 10 ccm reiner, salpetersäurefreier, konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet werden. Zeigt sich ohne weiteres Umschütteln an der Grenzschicht ein violetter Farbenring, so ist noch extrahierbarer Zucker vorhanden, und die Extraktion ist demnach weiter fortzusetzen. Sobald kein Zucker mehr nachweisbar bleibt, kühlt man den Kolben auf 20° ab, füllt ihn mit 90proz. Alkohol bis zur Marke (wobei das Innere der oberen kugelförmigen Hälfte gut abzuspülen ist) und polarisiert das Filtrat im 200-mm-Rohr. Man erhält so den Zuckergehalt der Rübe in Prozenten. Bei dieser Polarisation wie bei

---

[1]) Bei Anwendung von geschliffenem Rübenbrei mischt man diesen zweckmäßigerweise mit reinen Glasperlen, um eine möglichst gleichmäßige Verteilung des Breies zu bewirken und Bildung von Klumpen zu verhindern.

[2]) Wiskirchen, Vereinszeitschr. **1894**, S. 698.

[3]) Der bei allen Untersuchungen zur Verwendung kommende Bleiessig wird nach den Vorschriften der Pharm. germ. ed. II bereitet. Man verwendet 3 Teile Bleiacetat, 1 Teil Bleiglätte und 10 Teile Wasser. Das Bleiacetat wird mit der Bleiglätte verrieben und unter Zusatz von $^1/_{20}$ der vorgeschriebenen Menge Wassers im Wasserbade geschmolzen, bis die anfänglich gelbe Mischung rötlichweiß geworden ist. Dann wird das restliche Wasser zugefügt, die Flüssigkeit in einem verschlossenen Gefäße zum Absetzen beiseite gestellt und endlich filtriert. Klare, farblose Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1,235—1,240.

[4]) Chem.-Ztg. **9**, 231; 1885.

[5]) Deutsche Zuckerindustrie **1892**, 419.

[6]) Österr.-Ungar. Zeitschr. **1897**, 509; **1901**, 664.

der aller alkoholischen Lösungen ist auf genaue Einhaltung der Normaltemperatur und auf Verwendung völlig klarer, nicht zur Schlierenbildung neigender Filtrate besonderer Wert zu legen; den ersten Teil des Filtrates läßt man am besten unbenützt, da das Papier unter Umständen zu Anfang etwas Zucker absorbieren kann[1]).

Bei Ausführung der geschilderten Methode nimmt die vollständige Extraktion häufig unverhältnismäßig viel Zeit in Anspruch; wesentliche Verbesserungen in dieser Richtung sind Herzfeld[2]) und Le Docte[3]) zu verdanken.

Nach Herzfeld füllt man einen 100-ccm-Kolben etwa zur Hälfte mit 26 g Brei nebst Alkohol von höchstens 90 % und 3—5 ccm Bleiessig, setzt ihn (mit einem Kühlrohr versehen) 10—15 Minuten in ein Wasserbad und bringt ihn erst dann in den Fig. 2 angegebenen Extraktionsapparat; infolge dieser Vorbehandlung findet von Anfang an eine wirksame Auslaugung statt, und die Vollendung der Extraktion vollzieht sich um mehrere Stunden rascher. Ist sehr feiner Brei zu untersuchen, so verbindet man den Extraktionsapparat mit einem Aspirator, wobei dann der Alkohol stets schnell in ein lebhaftes Kochen kommt, so daß die Analyse in 2—3 Stunden vollendet ist.

Le Docte erzielt eine Verkürzung der Arbeitszeit durch Anwendung einer verbesserten Kühl- und Verteilungsvorrichtung für den Alkohol sowie ebenfalls durch Mitbenutzung eines Aspirators. Man nimmt auf 26 g Reibsel 125—150 ccm Alkohol von 75 % und erhitzt, sobald der Alkohol einmal abgehebert ist, noch 25—30 Minuten; innerhalb dieser Zeit findet ein 12—15 maliges Abhebern der Lösung statt, das mit Sicherheit zur Beendigung der Extraktion genügt; durch den Kühler hindurch kann man mittels eines Glasrohres jederzeit leicht Proben der Extraktionsflüssigkeit entnehmen.

Bei den verschiedenen

Digestionsmethoden

wird die Auslaugung des Zuckers direkt in einem genügend weithalsigen Meßkolben vorgenommen, und die Polarisation des Filtrates ergibt, ev. nach Anbringung einer Korrektur für den durch das Rübenmark eingenommenen Raum[4]), unmittelbar den Prozentgehalt der Rübe an Zucker. Auf vollständige Entfernung der vom Brei eingeschlossenen Luft ist hierbei natürlich sorgfältig zu achten, ebenso sind die allmählich durch zahlreiche Arbeiten festgestellten richtigen Ausführungsvorschriften[5]) genauestens einzuhalten,

---

[1]) Zentralblatt f. d. Zuckerindustrie **14**, 193; 1905.

[2]) Vereinszeitschr. **59**, 627; 1909.

[3]) Sucr. Belge **38**. 2; 1909.

[4]) Das Mark von 26 g Rübenbrei nimmt nach Rapp den Raum von 0,6 ccm ein. Man füllt entweder zu 100 ccm auf und multipliziert die Polarisation mit 0,994 oder wendet Meßkolben von 100,6 ccm bzw. 201,2 ccm Inhalt an (s. unten).

[5]) Vgl. u. a. Kröker, Vereinszeitschr. **1894**, 322; Baumann, Korrespondenzblatt **1894**, Nr. 17.

da sich andernfalls mannigfache Fehlerquellen geltend machen, die schon wiederholt bald die eine, bald die andere der Digestionsmethoden in den Ruf völliger Unbrauchbarkeit brachten[1]).

a) Die **warme alkoholische** Digestion nach Rapp-Degener[2]) ist, gemäß den Beschlüssen[3]) der „österreichisch-ungarischen öffentlichen Chemiker" in Anbetracht ihrer Schwierigkeiten und Unregelmäßigkeiten nur auf Verlangen, und zwar am besten, wie folgt, auszuführen:

Das doppelte Normalgewicht (52 g) Rübenbrei wird in einer Neusilberschale abgewogen und mittels Alkohol von 90—92 Vol.-Proz. verlustlos in einen auf 201,2 ccm (vgl. Anm. 4 auf S. 8) geeichten Kolben mit trichterförmig erweitertem Halse gespült. Hierauf versetzt man mit 4 ccm Bleiessig, schwenkt mehrmals um und fügt dann noch so viel 90—92proz. Alkohol bei, daß der Kolben zu etwa $^4/_5$ seines Volumens gefüllt ist. Dieser wird nun mit einem etwa 50 cm langen, unten schräg abgeschnittenen Kühlrohre von 10 mm lichter Weite versehen. Den ganzen Apparat stellt man in ein bereits vorher zum Kochen gebrachtes Wasserbad ein, und zwar so, daß er eine schräge Lage einnimmt. Nachdem der Kolbeninhalt zum Kochen gekommen ist, erhält man noch 20 Minuten in ruhigem Sieden, nimmt dann den Apparat aus dem Wasserbade, spült Kork und Kühlrohr mit Alkohol ab und füllt, ohne abzukühlen, mit Alkohol bis nahe an die Marke. Hierauf stellt man den Kolben nochmals in das heiße Wasserbad, bis Blasen im Alkohol aufzusteigen beginnen, kühlt dann auf 20° C ab und füllt mit Alkohol genau bis zur Marke auf. Nach kräftigem Durchschütteln wird filtriert und im 200-mm-Rohre polarisiert[4]). Man erhält so direkt die Zuckerprozente. Stehen keine auf 201,2 ccm geeichten Kolben zur Verfügung, so kann man auch 200-ccm-Kolben verwenden; in diesem Falle sind jedoch anstatt 52 g nur 51,8 g Brei zur Untersuchung abzuwägen[5]).

Ist der Rübenbrei nicht sehr fein und gleichmäßig, und wird der Zusatz von Bleiessig nicht so bemessen, daß jede Ausfällung von Zucker ausgeschlossen ist, so liefert dieses Verfahren leicht um bis 1 % (und selbst darüber) zu niedrige Resultate.

b) Die von Pellet angegebene **warme wäßrige Digestion** führt man auf Grund der oben angegebenen „Beschlüsse", in der Modifikation von Herles, wie folgt, aus[6]):

Es wird auf je 100 ccm Kolbeninhalt das halbe Normalgewicht Brei, der auch von gröberer Beschaffenheit sein darf, abgewogen (am

---

[1]) Betreffs der alkoholischen Digestion s. z. B. Weisberg, Bull. de l'Assoc. des Chimistes **17**, 237; 1899.

[2]) Vereinszeitschr. **1882**, S. 786.

[3]) Österr.-Ungar. Zeitschr. **1897**, 509; **1901**, 664.

[4]) In einigen Laboratorien hält man es für unerläßlich, den mit einem Stopfen verschlossenen Kolben unter häufigem Umschütteln zunächst 30 Minuten stehen zu lassen.

[5]) Deutsche Zuckerindustrie **1889**, 531.

[6]) Österr.-Ungar. Zeitschr. **1897**, 510; **1901**, 664.

besten 52 g auf 400 ccm) und mit heißem Wasser, dessen Temperatur nicht unter 90° C sinken darf, in den Kolben gespült; nach Zusatz von Bleiessig (auf je 26 g 4—5 ccm) füllt man mit heißem Wasser fast bis zur Marke auf, schüttelt gut durch und läßt den Kolben ruhig stehen; nach halbstündiger Digestion wird abgekühlt, zur Marke aufgefüllt, filtriert und polarisiert. Der verdoppelte Befund, mit 0,994 multipliziert, ergibt die Zuckerprozente. Diese Multiplikation entfällt, wenn man Kolben benutzt, deren Marke so angebracht ist, daß der vom Rübenmarke eingenommene Raum von vornherein gebührend berücksichtigt erscheint.

Über Ausführungsweisen, die durch allmähliche Abänderungen der kalten wäßrigen Digestion aus letzterer Methode hervorgegangen sind, siehe im folgenden Absatz c.

Herzfeld[1]) empfiehlt, 26 g Brei in einer Metallschale mit 5—6 ccm Bleiessig zu verrühren, das Gemenge mit siedendem Wasser in einen 200,3-ccm-Kolben zu bringen, und unter stetem Umschwenken, sowie unter Zugabe von etwas absolutem Alkohol allmählich bis etwa 1 ccm über die Marke aufzufüllen, eine halbe Stunde im Wasserbade bei 75—80° zu digerieren, nach dem Abkühlen zur Marke einzustellen, bei feinem Brei eine halbe Stunde, bei gröberem zwei Stunden (unter öfterem Umschütteln) stehen zu lassen und erst dann zu filtrieren.

c) Als beste Modifikation der ursprünglichen **kalten wäßrigen Digestion** Pellets hat sich die von Fr. Sachs[2]) vorgeschlagene bewährt, die eine praktische Verbesserung jener von Kaiser und Lewenberg[3]) ist. Ein von Le Docte angegebener Apparat gestattet die schnelle Ausführung einer großen Anzahl von Rübenanalysen in sehr zweckmäßiger Weise. Man wägt das Normalgewicht (26 g) feinen Rübenbreies, dargestellt mittels der Apparate von Pellet (Sans Pareil)[4]), Herles, oder der Keil-Dolleschen Reibe, die nicht mehr als 250 Umdrehungen machen soll[5]), in einer zylinderförmigen, glattrandigen, mit flachem Boden versehenen Schale aus verzinntem Kupfer ab, setzt unter stetem Umrühren aus der eigens konstruierten Pipette 177 ccm Wasser (inkl. 5 ccm Bleiessig)[6]) zu und schüttelt nach Auflegen einer passenden mit Kautschuk überzogenen und etwas eingefetteten Glasscheibe tüchtig durch, indem man die Schale mit beiden Händen anfaßt, während die beiden Daumen den Deckel festhalten. Binnen drei Minuten ist die Lösung beendet; man filtriert und polarisiert (ev. nach Zusatz von zwei Tropfen Essigsäure) im 400-mm-Rohr. Herzfeld[7]) fand es jedoch vorteilhafter, zum Zwecke vollständiger Entluftung vor der Filtration unter öfterem

[1]) Vereinszeitschr. **59**, 627; 1909.

[2]) Bull. Ass. Chim. **14**, 377; 1896; Vereinszeitschr. **1896**, S 865.

[3]) Deutsche Zuckerindustrie **1893**, 413.

[4]) Über die ganz besonderen Vorsichtsmaßregeln, die die Presse „Sans Pareil" voraussetzt, s. Le Docte, Sucrerie Belge **39**, 26; 1910.

[5]) Pellet, Bull. Ass Chim. **22**. 317; 1904.

[6]) Man kann auch vorher Wasser und Bleiessig im Verhältnis 30—35 : 1 mischen.

[7]) Vereinszeitschr. **1902**. 941

Rühren und Umschütteln 30 Minuten stehen zu lassen; die Entluftung ist besonders wichtig, wenn irgendwie veränderte, oder wenn erfrorene Rüben vorliegen, und kann dann auch, unter Benutzung einer geeigneten Leitung, mit Hilfe der Luftpumpen des Fabrikbetriebes geschehen[1]).

Eine Abänderung der kalten wäßrigen Digestion, die sich als besonders zeitsparend und zuverlässig bewährte und auch die Anwendung gröberen Breies gestattet, hat Herzfeld[2]) vorgeschlagen. Zur raschen Ausführung einer größeren Anzahl Untersuchungen ist die Beschaffung einer genügenden Anzahl von Bechern aus vernickeltem Eisenblech erforderlich, deren 4 cm weiter Hals durch mit Stanniol bekleidete Korkpfropfen verschließbar ist, sowie die von Wägeschälchen oder Blechschiffchen genau gleichen Gewichts, die gerade 26 g Rübenbrei fassen und leicht in die Becher einzuführen sind. Man bringt die Schale mit 26 g Brei in den Becher, läßt aus einer entsprechend eingerichteten automatischen Bürette genau 177 ccm (das ist die von Sachs festgestellte Menge) eines Gemisches von 200 Tl. Wasser und 5 Tl. Bleiessig der Reichs-Pharmakopöe zufließen, verschließt, schüttelt kräftig durch und kann, falls feiner homogener Brei vorlag, sofort filtrieren und polarisieren. War der Brei jedoch gröber, so bringt man den locker verschlossenen Becher zunächst 30 Minuten in ein auf 75—80° vorgewärmtes Wasserbad, kühlt ihn hierauf auf Zimmertemperatur ab, schüttelt durch und polarisiert dann wie üblich. Die Ergebnisse stimmen mit denen nach Sachs-Le Docte meist überein, zuweilen aber sind sie ihnen um 0,2—0,4 % überlegen. Offenbar ist die Auslaugung in solchen Fällen eine vollständigere gewesen, und dieses bestätigt auch die in zweifelhaften Fällen stets sehr wertvolle Kontrolle durch die alkoholische Extraktion[3]).

Gleichzeitig mit Herzfeld veröffentlichte auch Le Docte[4]) eine analoge weitere Abänderung der ursprünglichen kalten wäßrigen Digestion, durch die diese allerdings den Charakter einer „kalten" nunmehr völlig verloren hat. Man zerkleinert die Rübenschnitte mittels einer verbesserten Fleischhackmaschine (mit sehr kurzer Schnecke), behandelt den Brei wie üblich, bringt je sechs der Metallbecher, in einen entsprechend gelochten Deckel eingehängt, in ein Wasserbad, erhält sie darin 30 Minuten bei 80—85°, setzt hierauf den Deckel samt den Bechern in ein Kühlbad (auf das er ebenfalls genau paßt) und führt nach 10 Minuten die Untersuchung zu Ende. Das Verfahren läßt sich, wenn alles Nötige ein für allemal angeschafft und aufgestellt ist, rasch, bequem und sicher handhaben und ist namentlich dort sehr brauchbar, wo täglich zahl-

---

[1]) Laszewski, Zentralblatt f. d. Zuckerindustrie **1904**, 283; Bull. Ass. Chim. **22**, 584; 1905; s. hingegen Pellet, ebenda S. 579 und 754.

[2]) Vereinszeitschr. **59**, 627; 1909.

[3]) An Stelle des Herzfeldschen Bechers verwenden Stanek und Urban (Zeitschr. f. Zuckerindustrie in Böhmen **34**, 625; 1910) eine 500 ccm fassende gut verzinkte Miniatur-Milchversand-Kanne mit entsprechend gestaltetem Verschlußdeckel, in die man 52 g Brei einwägt und 354 ccm des Bleiessigwassers bringt.

[4]) Sucr. Belge **37**, 530, 563; 1909 und **38**, 568; 1910 mit zahlreichen Abbildungen.

reiche Analysen auszuführen sind. Voraussetzung ist jedoch die Anwendung der neuesten, sorgfältigst gearbeiteten Apparate und Vorrichtungen, zu denen u. a. auch eine verbesserte Bürette gehört, deren Vierweghahn den Zusatz von Wasser allein, oder von wechselnden Mischungen aus Wasser und Bleiessig ermöglicht, und zwar in variablen, aber stets kontrollierbaren Mengen und in völlig selbsttätiger Weise.

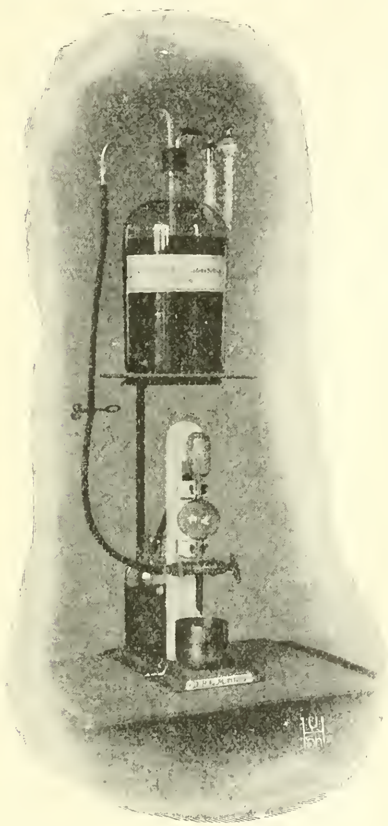


Fig. 3.

Bei richtiger und sachgemäßer Ausführung liefern die Pelletschen Methoden, namentlich aber die heiße wäßrige Digestion, gute, auch mit denen der alkoholischen Extraktion genügend übereinstimmende Ziffern, mindestens in jener großen Mehrzahl der Fälle, bei denen es sich um normale, d. h. unter günstigen Umständen gewachsene und aufbewahrte Rüben handelt; auf unbedingtes, jeden weiteren Vergleich überflüssig machendes Zusammenfallen der Ergebnisse ist aber, wie Stift ausdrücklich hervorhebt, nicht zu rechnen[1]). Liegen nämlich unter abnormen Bedingungen gewachsene, geerntete oder konservierte Rüben (z. B. an Pektinstoffen sehr reiche) oder erkrankte Rüben vor (die keineswegs ohne weiteres stets von außen kenntlich sind!), so können nach Angabe verschiedener Beobachter die Ergebnisse der Pelletschen Methoden unter Umständen recht erheblich von jenen der alkoholischen Extraktion abweichen[2]). Die regelmäßige Kontrolle mittels der Extraktion bleibt daher in allen zweifelhaften Fällen empfehlenswert, besonders dann, wenn die analytischen Resultate den Betriebsrechnungen zugrunde gelegt werden sollen.

Handelt es sich um Massenuntersuchungen von Rüben, z. B. zu Zwecken der Rübenübernahme oder der **Samenzucht**, so ist, falls man nicht absolut genaue Ergebnisse, sondern nur Grenzwerte fordert

[1]) Österr.-Ungar. Zeitschr. **29**, 411; 1901.

[2]) Siehe die Erfahrungen Strohmers, ebenda, **39**, 656; 1910.

und sich daher mit richtig ermittelten Vergleichswerten begnügt, die kalte wäßrige Digestionsmethode besonders am Platze. Samenrüben darf behufs Ermittelung der Zuckergehaltes stets nur ein geringer Anteil entnommen werden (um Schädigungen ihres späteren Wachstumes auszuschließen); hierzu benutzt man die Samenrüben-Bohrmaschine von Keil und Dolle. Man verwendet 1/4 des Normalgewichtes an Brei und Pipetten von 44,25 ccm Inhalt und verfährt im übrigen nach c). Die Polarisationen nimmt man zweckmäßig mittels der außerordentlich praktischen Pelletschen Durchflußröhre[1]) vor.

Ein zur Massenuntersuchung von Rüben sehr handlicher, von Krüger[2]) konstruierter und von Primavesi in Magdeburg zu beziehender Apparat wird in der Praxis immer noch vielfach gebraucht, obwohl die Ergebnisse nach Krüger-Primavesi oft recht merklich hinter jenen nach Sachs-Le Docte oder nach Herzfeld zurückbleiben.

Nach Frühling[3]) wendet man den Krügerschen Apparat (Fig. 3) am besten in nebenstehender verbesserter Gestalt an, in der die Pipette, statt der älteren, umständlichen und zerbrechlichen Armatur, nur mehr einen einzigen Glashahn besitzt, der jederzeit mit Leichtigkeit gereinigt und wieder eingesetzt werden kann. Jeder Pipette wird ein, ihrer zugehörigen Breimenge (die 5—50 g betragen kann) entsprechendes Gewichtsstück beigegeben, und bei vorschriftsgemäßem Verfahren ergibt die polarimetrische Ablesung auch hier unmittelbar den prozentischen Zuckergehalt der Rübe.

B. Bestimmung des Mark- bzw. Saftgehaltes und der Trockensubstanz.

Unter „Mark" der Rübe versteht die Praxis die in Wasser unlöslichen festen Bestandteile des Rübenkörpers, die in getrocknetem Zustande zumeist etwa 4—5 % vom Gewichte der Rüben betragen. Man ermittelt den Markgehalt durch völliges Auslaugen von 20 g möglichst feiner Schnitte oder auch feinen Breies, die in einem Becherglase mit ca. 400 ccm Wasser übergossen und damit unter Umrühren 1/2 Stunde stehen gelassen werden. Darauf saugt man die überstehende Flüssigkeit ab, am besten mittels der Wasserstrahlpumpe, indem man in das Becherglas ein unten trichterförmig erweitertes und an dieser Erweiterung (15 mm Weite) mit einem eng anschließenden Pfropfen von Klavierfilz versehenes Glasrohr eintauchen läßt. Sobald der Rückstand im Becherglase hinreichend wasserfrei erscheint, gießt man neues Wasser auf

---

[1]) Vereinszeitschr. **1891**, 338; **1892**, 277.

[2]) Deutsche Zuckerindustrie **1896**, 2434; verbesserte Konstruktion ebenda **1904**, 1644.

[3]) Deutsche Zuckerindustrie **1904**, 1545; Apparat und Gebrauchsanweisung sind vom Laboratorium Frühling und Schulz in Braunschweig zu beziehen

und wiederholt diese Operation so oft, bis keine löslichen Stoffe mehr an das Wasser abgegeben werden. Schließlich bringt man den Rückstand auf ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter, spült das Filzfilter vollständig ab, wäscht mit heißem Wasser. Alkohol und Äther, trocknet den Filterinhalt anfangs bei mäßiger Temperatur (50—60°), später bei 100—105°, höchstens bei 110°, wägt und verascht[1]). Die Asche wird von dem Gesamttrockenrückstand abgezogen und der Rest als aschenfreies Mark berechnet; die Differenz dieser Zahl gegen 100 ergibt den sog. „Saftgehalt", dem jedoch keineswegs die große Bedeutung zukommt, die ihm gewohnheitsmäßig noch immer von vielen zugeschrieben wird. Denn da die Löslichkeit der „festen Bestandteile" in hohem Grade von deren Natur, von der Art der auslaugenden Flüssigkeit, von der Temperatur usw. abhängt, und da ferner das Mark nicht als solches, d. h. wasserfrei, in der Rübe enthalten ist, sondern als Hydrat, so ist es offenbar, daß die Menge dessen, was man üblicherweise als „Mark" zu bestimmen pflegt, von vielerlei Zufälligkeiten abhängt und auf die Höhe des tatsächlichen Saftgehaltes der Rübe keinerlei zuverlässigen Schluß gestattet. Zu Zwecken der Fabrikationskontrolle darf man daher nie von sog. Saftgehalte ausgehen, sondern allein vom Zuckergehalte der Rübe selbst.

Die zur Bestimmung des Wassergehaltes aller Rohstoffe und Produkte der Zuckerfabrikation benutzten Trockenschränke[2]) müssen durch ihre Konstruktion die Gewißheit bieten, daß in ihnen tatsächlich die von dem Thermometer angezeigte Temperatur herrscht. Lufttrockenschränke mit einfachen Wandungen und direkter Erhitzung des Bodens sind ganz zu verwerfen; anwendbar sind solche mit Doppelwänden und geeigneter Luftzirkulation. Die Schälchen mit der zu trocknenden Substanz stehen auf Asbesteinlagen, um jede direkte Wärmeübertragung auszuschließen. Völlige Sicherheit gegen Überhitzung gewähren Trockenapparate, deren Innenraum durch geeignete, in der Doppelwandung zirkuliernde Flüssigkeitsdämpfe oder Flüssigkeiten (Toluol, Glycerin usw.) auf der erforderlichen Temperatur gehalten wird. Besonders zu empfehlen ist der Vakuum-Dampftrockenschrank von Baumann und Horn[3]). Ganz unentbehrlich sind Vakuumtrockenapparate dann, wenn die zu untersuchenden Produkte saurer Natur sind oder wesentliche Mengen Invertzucker enthalten, weil anderenfalls beim Erhitzen unter

---

[1]) Skärblom schlägt vor, 10 g der fein zerkleinerten Probe und 40 g kaltes Wasser mittels eines Glasstäbchens gut zu verrühren, das Gemisch auf einen (gewogenen) kleinen Glastrichter mit feinlöcherigem Platinkonus zu bringen, nachzuspülen, mit eben aufgekochtem Wasser rasch auszuwaschen, bis der untergesetzte 200-ccm-Kolben gefüllt ist (wobei dann α-Naphthol keinen Zucker mehr anzeigt), das Mark vorsichtig an den Trichter anzudrücken, 20 ccm 95 proz. Alkohol aufzugeben und abzusaugen, und nun bis zur Gewichtskonstanz zu trocknen, was binnen 1—2 Stunden gelingt. (Vereinszeitschr. 60, 931; 1910.)

[2]) Vgl. Soxhlet, Vereinszeitschr. 1891, S. 691. Alberti und Hempel, Deutsche Zuckerindustrie 1892, 385. Vereinszeitschr., 1892, 856. Vereinszeitschr 1893, 130 und 445

[3]) Korrespondenzblatt 1894, Nr. 18.

Luftzutritt fortdauernde tiefgreifende Zersetzungen eintreten, und daher überhaupt keine Gewichtskonstanz zu erreichen ist. Steht ein Vakuumtrockenschrank nicht zur Verfügung, so trocknet man derartige Produkte am besten unter Zuhilfenahme eines indifferenten Gasstromes (Wasserstoff, evt. auch Kohlendioxyd), worüber Drenckmann[1]) und Geese[2]) nähere Angaben gemacht haben, auf die verwiesen sei.

Zur Aufnahme der Substanz dienen zweckmäßig Glasschälchen oder Schalen aus Nickelmetall, etwa 7 cm weit und 2 cm hoch; für hygroskopische Produkte müssen sie einen Deckel mit übergreifendem Rande und Griffknopf besitzen.

Flüssige und halbflüssige Produkte werden, um eine Masse mit großer Oberfläche zu erhalten, am besten mit genügend großen Mengen reinen, eisenfreien, geglühten, vom Staube sorgfältig abgesiebten Quarzsandes unter Zuhilfenahme eines mitgewogenen Glasstäbchens innig vermischt, so daß das Ganze ein lockeres, unzusammenhängendes Gemenge darstellt. Dünnere Lösungen werden zunächst auf dem Wasserbade zur Sirupkonsistenz eingedampft und erst dann unter Zusatz von Sand bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Zur Bestimmung der Rüben-Trockensubstanz wägt man nach Claassen 20—25 g des in der Hackmaschine gewonnenen und gut durchgemischten Breies möglichst rasch in eine flache 80-mm-Glasschale nebst Glasstab ein, breitet gut aus, trocknet bei 70° zwei Stunden vor, rührt gründlich um, zerdrückt sorgfältig, breitet wieder aus und trocknet nun in der Luftleere bei 106—108° bis zur Gewichtskonstanz, die nach etwa 8 Stunden erreicht ist; bei weiterem Trocknen (2—3 Stunden) darf die Gewichtsabnahme höchstens 10 mg betragen[3]).

C. Bestimmung des Invertzuckers.

Bevor die Bestimmung des Invertzuckers in der Rübe beschrieben werden kann, sind zunächst die üblichen Verfahren zur Invertzuckerbestimmung in Produkten der Zuckerfabrikation überhaupt allgemein und in Kürze zu erörtern.

Die Ergebnisse der direkten Polarisation saccharosehaltiger Substanzen entsprechen bekanntlich nicht mehr dem wahren Gehalte an Rohrzucker, sobald außer diesem noch andere optisch aktive Substanzen zugegen sind. Was speziell den Invertzucker betrifft, so ist es zwar bekannt, daß 1 Teil Invertzucker die optische Wirkung von etwa 0,34 Teilen Rohrzucker aufhebt; da dieser Faktor jedoch nicht endgültig feststeht, und außerdem noch andere Bedenken obwalten[4]), ist es unzulässig, eine

---

[1]) Zentralblatt für die Zuckerindustrie 1897, 1107.

[2]) Ebenda 1904, 778.

[3]) Vereinszeitschr. 60, 323; 1910; Skärblom (ebenda S. 931) fand ebenfalls den Zusatz von Sand entbehrlich und glaubt, daß man auch das Vortrocknen unterlassen könne, falls man im Vakuum trocknet.

[4]) Vgl. Lippmann, Chemie der Zuckerarten 1904, 1420

Korrektur derartig vorzunehmen, daß man etwa unter allen Umständen den nach irgendeiner Weise ermittelten Prozentgehalt an Invertzucker mit 0,34 multipliziert und den so erhaltenen Betrag zu dem Ergebnisse der direkten Polarisation hinzuaddiert; es wird deshalb stets der direkt festgestellte Invertzuckergehalt für sich, also getrennt von der Polarisationsermittelung, angegeben.

Der Nachweis und die Bestimmung des Invertzuckers gründen sich in der Praxis der Zuckerfabrikation fast immer auf die Eigenschaft dieser Zuckerart, aus kochender alkalischer Kupferlösung das Kupfer in Form von rotem Kupferoxydul auszufällen. Die Reaktion zwischen Kupferlösung und Invertzucker verläuft jedoch bekanntlich nicht in stets gleichbleibender Weise, sondern zeigt sich abhängig von der Zusammensetzung der Kupferlösung, von der Konzentration der Zuckerlösung, von dem Mengenverhältnisse beider Lösungen, von der Dauer der Einwirkung, sowie auch von der ganzen Art und Weise der Versuchsanstellung. Man muß daher unbedingt zur Erzielung richtiger und vergleichbarer Resultate stets ganz bestimmte, auf Grund fundamentaler Arbeiten ermittelte Versuchsbedingungen auf das strengste innehalten.

Die qualitative Prüfung auf Invertzucker soll unter gleichen Bedingungen wie die quantitative Bestimmung angestellt werden. Ergibt sie keine oder eine nicht wägbare Ausscheidung von Kupferoxydul, so ist die Untersuchung nicht weiter zu verfolgen; anderenfalls wird sie quantitativ zu Ende geführt. Ist eine quantitative Untersuchung überhaupt nicht beabsichtigt, so genügt es, etwa 10 Tropfen einer konzentrierten Lösung des zu prüfenden Produktes im Reagenzglase mit ca. 15 ccm der Fehlingschen Lösung aufzukochen. Hierbei sind verschiedene Umstände, die Zersetzungen oder sekundäre Reaktionen bewirken und daher irreführen könnten, zu beachten[1]). So hat man u. a. für vollständige Mischung der Zucker- und der Kupferlösung und gleichmäßiges Anwärmen der Mischung Sorge zu tragen; ferner darf man nicht zu lange und zu stark erhitzen.

Die quantitative Bestimmung geschieht entweder gewichtsanalytisch oder maßanalytisch. Für die erstere Methode sind hinsichtlich bestimmter Mischungsverhältnisse von Rohrzucker mit Invertzucker Tabellen aufgestellt worden, aus denen die einer gefundenen Menge Kupfer entsprechende Menge Invertzucker entnommen wird.

Einen besonderen Fall der gewichtsanalytischen Invertzuckerbestimmung bildet die Bestimmung des Rohrzuckers durch Inversion und Gewichtsanalyse; diese wird namentlich dann vorgenommen, wenn erhebliche Mengen Invertzucker vorhanden sind, die die Genauigkeit der optischen Analyse stark beeinträchtigen.

Die für Invertzuckerbestimmungen anzuwendende, nach Soxhlets[2]) Vorschrift bereitete Fehlingsche Lösung wird, wie folgt, dargestellt:

---

[1]) Vgl. Lippmann, Chemie der Zuckerarten, 1904, 1396.

[2]) Neue Zeitschr. f. Rübenz.-Industrie 1880, 141.

I. 34,639 g krystallisierter, chemisch reiner Kupfervitriol werden mit völlig reinem, destilliertem Wasser zu 500 ccm Flüssigkeit gelöst.

II. 173 g krystallisiertes reinstes Seignettesalz werden in etwa 400 ccm völlig reinen Wassers gelöst, mit 100 ccm einer Natronlauge versetzt, die 516 g reinstes Natronhydrat im Liter enthält, und zu 500 ccm aufgefüllt.

Zum Gebrauche werden gleiche Volumina der völlig klaren Lösungen I und II gemischt. Die fertige Mischung darf höchstens einige Tage aufbewahrt werden.

a) **Die gewichtsanalytische Bestimmung geringer Mengen Invertzucker (0,05—1 %) neben Rohrzucker.**

Zu diesem Zwecke hat Herzfeld[1]) eine Tabelle ausgearbeitet, die aus dem gefundenen Kupfergehalte direkt den prozentischen Invertzuckergehalt der Substanz ersehen läßt und die Anwendung von 10 g Substanz, zu 50 ccm gelöst, sowie eine Kochdauer von genau 2 Minuten voraussetzt. Die Zuckerlösung muß stets völlig klar sein; von reineren Produkten löst man 20 g zu 100 ccm und verwendet 50 ccm des Filtrates; in allen anderen Fällen löst man 25 g der Substanz nebst Bleiessig zu 100 ccm, entbleit 60 ccm des Filtrates mit kohlensaurem Natrium, füllt zu 75 ccm auf und benutzt 50 ccm dieses Filtrates, die 10 g Substanz enthalten, zur Analyse.

Die 50 ccm Flüssigkeit werden mit 50 ccm der aus ihren beiden Bestandteilen frisch bereiteten Fehling-Soxhletschen Lösung in einer Erlenmeyerschen Kochflasche von etwa 300 ccm Inhalt durch Umschwenken gründlich vermischt und möglichst rasch (binnen 3—4 Min.) über einem Drahtnetze, das eine Asbestpappe mit kreisförmigem Ausschnitte bedeckt, mittels eines kräftigen Dreibrenners zum Sieden erhitzt. Sowie der Augenblick des Kochens eingetreten ist, den man als erreicht ansieht, sobald die Blasen von allen Teilen der Flüssigkeit aufzusteigen beginnen, wird noch genau 2 Minuten mit der kleineren Flamme eines Einbrenners im Sieden erhalten. Sodann wird sofort mit 100 ccm kaltem, luftfreiem, destilliertem Wasser verdünnt, um die Flüssigkeit abzukühlen und so die nachträgliche Abscheidung von Kupferoxydul zu verhindern, und mittels der Luftpumpe durch ein vorher gewogenes Soxhletsches Asbestfilter abfiltriert. Dies ist ein starkwandiges Rohr aus schwer schmelzbarem Glase von etwa 2 cm Weite und 12—14 cm Länge, das an dem einen Ende etwa zur halben Weite konisch ausgezogen ist. In die Verengerung bringt man einen mehrfach durchlöcherten Platinkonus und darüber eine ca. 2 cm hohe, mäßig festgestopfte Schicht reinsten, besonders präparierten[2]) Asbestes. Der mit heißem Wasser ausgewaschene Asbest wird mit Alkohol und dann mit Äther nachgewaschen und zum Schlusse unter Durchsaugen von Luft ausgeglüht und im Exsikkator erkalten gelassen. Bereits benutzte Rohre

---

[1]) Vereinszeitschr. **1885**, 967; **1886**, 278; **1890**, 447.

[2]) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie **22**, 552; 1883; Vereinszeitschr. **1897**. 1077.

werden durch Spülen mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure, Waschen mit heißem Wasser, Alkohol und Äther, Trocknen und Ausglühen wieder gebrauchsfähig gemacht; sobald ihr Gewicht nicht mehr konstant zu erhalten ist, sind sie durch neue zu ersetzen.

Soll die Filtration beginnen, so setzt man auf das an der Saugflasche befestigte Asbestrohr mittels Gummistopfens ein Trichterchen, befeuchtet zuerst mit Wasser, gießt dann die Reaktionsflüssigkeit auf und stellt hierauf die Luftpumpe an. Während der ganzen Filtrierzeit hat man dafür zu sorgen, daß die Flüssigkeit im Asbeströhrchen niemals völlig abläuft. Den eigentlichen Niederschlag bringt man zweckmäßig mit kaltem Wasser auf das Filter, weil er dann weniger anhaftet, wäscht ihn erst mit 300—400 ccm siedendem Wasser und sodann mit 20 ccm absolutem Alkohol aus, trocknet ihn im Trockenschranke bei 130 bis 200° und erhitzt schließlich diejenige Stelle des Röhrchens, an der er über dem Asbest liegt, zum schwachen Glühen, um die Oxydation des Kupferoxyduls zu Kupferoxyd zu bewirken und um zugleich auch die zuweilen vorhandenen kleinen Mengen organischer Kupferverbindungen unbekannter Natur zu zerstören. Das Rohr wird sodann mit einem Wasserstoffapparate verbunden und nun das Kupferoxyd durch langsames Erwärmen im Wasserstoffstrome bis zum schwachen Glühen zu metallischem Kupfer reduziert. Diese Reduktion ist in wenigen Minuten beendet. Sobald die in ihrem Verlaufe gebildeten Wassertröpfchen verdampft sind, läßt man im Wasserstoffstrome erkalten und wägt das in einer Drahtschlinge befestigte Rohr sogleich.

Statt über Asbestfilter kann man auch hier über geeignete Papierfilter filtrieren; man wäscht zunächst mit kaltem Wasser, darauf mit 300 bis 400 ccm heißem aus, verascht und reduziert in einem mit durchbohrtem Tondeckel bedeckten Platintiegel.

Nach Andrlik und Hranicka[1]) sowie Bruhns[2]) soll man das im Tiegel geglühte Kupferoxyd mittels Dämpfen von Methylalkohol (oder auch von Alkohol) reduzieren. Bezüglich der Einzelheiten dieses, auch von anderen Forschern bewährt gefundenen Verfahrens[3]) sei auf die Originalarbeiten verwiesen.

Es ist auch zulässig, die Reduktion zu metallischem Kupfer zu unterlassen und das Oxydul durch Glühen in Oxyd überzuführen und als solches zu wägen. Die Überführung in Oxyd kann im Asbeströhrchen selbst[4]) geschehen, oder noch einfacher im offenen Platintiegel, nur ist es erforderlich, hierbei gewisse Vorsichtsmaßregeln[5]) zu befolgen. Zur Benutzung der Tabelle I muß die gefundene Menge Kupferoxyd natürlich zunächst auf Kupfer umgerechnet werden.

Die von einigen Chemikern empfohlene unmittelbare Wägung des Kupferoxydules ist nur angängig, wenn die Untersuchung reiner oder

[1]) Vereinszeitschr. **1897**, 1077.
[2]) Zentralbl. f. d. Z. **1897**, 44.
[3]) Siehe Lippmann, Chemie der Zuckerarten, **1904**, 595.
[4]) Farnsteiner, Vereinszeitschr. **1895**, 844.
[5]) Vgl. Lippmann, Chemie der Zuckerarten, **1904**, 596 ff

Tabelle I.

Zur Berechnung des Prozentgehaltes an Invertzucker bei Gegenwart von Rohrzucker aus dem gefundenen Kupfer bei Anwendung von 10 g Substanz [1]).

Cu mg	Invertzucker %	Cu mg	Invertzucker %	Cu mg	Invertzucker %	Cu mg	Invertzucker %
50	0.05	120	0.40	190	0.79	260	1.19
55	0.07	125	0.43	195	0.82	265	1.21
60	0.09	130	0.45	200	0.85	270	1.24
65	0.11	135	0.48	205	0.88	275	1.27
70	0.14	140	0.51	210	0.90	280	1.30
75	0.16	145	0.53	215	0.93	285	1.33
80	0.19	150	0.56	220	0.96	290	1.36
85	0.21	155	0.59	225	0.99	295	1.38
90	0.24	160	0.62	230	1.02	300	1.41
95	0.27	165	0.65	235	1.05	305	1.44
100	0.30	170	0.68	240	1.07	310	1.47
105	0.32	175	0.71	245	1.10	315	1.50
110	0.35	180	0.74	250	1.13		
115	0.38	185	0.76	255	1.16		

Tabelle II.

Tabelle zur Berechnung des Prozentgehaltes an Invertzucker bei Gegenwart von Saccharose aus dem gefundenen Kupfer für 5 g Substanz [2]).

Cu mg	Invertzucker %	Cu mg	Invertzucker %	Cu mg	Invertzucker %	Cu mg	Invertzucker %
(35)	(0.04)	110	0.83	185	1.65	260	2.50
40	0.09	115	0.88	190	1.70	265	2.56
45	0.14	120	0.93	195	1.76	270	2.62
50	0.19	125	0.99	200	1.82	275	2.68
55	0.25	130	1.04	205	1.87	280	2.74
60	0.30	135	1.10	210	1.93	285	2.79
65	0.35	140	1.15	215	1.98	290	2.85
70	0.40	145	1.21	220	2.04	295	2.91
75	0.45	150	1.26	225	2.10	300	2.97
80	0.51	155	1.31	230	2.16	305	3.03
85	0.56	160	1.37	235	2.21	310	3.09
90	0.61	165	1.42	240	2.27	315	3.15
95	0.66	170	1.48	245	2.33	320	3.21
100	0.72	175	1.54	250	2.39		
105	0.77	180	1.59	255	2.44		

fast reiner Zuckerlösungen in Frage kommt; bei jener unreiner Lösungen ergab nämlich dieses Verfahren (infolge Mitfällung fremder Substanzen) nach Browne[3]) um 0,25—0,50 % zu hohe Resultate.

[1]) Vereinszeitschr. **1885**, 1012.
[2]) Baumann, Vereinszeitschr. **1890**, 778.
[3]) Int. Sugar Journ. **10**, 537; 1908.

Es sei hier gleich darauf hingewiesen, daß manche Zuckerprodukte, besonders Sirupe und Melassen, bei Anwendung von 10 g Substanz Abscheidungen grüner Kupferverbindungen geben, wodurch die Bestimmung des Invertzuckers nach der üblichen Methode unmöglich gemacht wird. Bei diesen führt man daher die Invertzuckerbestimmung stets mit nur 5 g Substanz, zu 50 ccm gelöst, aus.[1]) Die Berechnung geschieht nach der Tabelle II von Baumann[2]), während die Arbeitsweise genau nach Herzfelds Vorschrift einzuhalten ist.

b) Die gewichtsanalytische Bestimmung größerer Mengen Invertzucker neben Rohrzucker.

Zu diesem Ende hat zuerst Meißl[3]) eine Faktorentabelle aufgestellt, die dann von Hiller[4]) zwecks Bestimmung auch größerer Invertzuckermengen erweitert worden ist. Nach der ursprünglichen Vorschrift ermittelt man zunächst die Polarisation des Normalgewichtes der Substanz, die unter Bleiessigklärung zu 100 ccm Flüssigkeit gelöst ist, fällt hierauf in einem aliquoten Teile des Filtrates das überschüssige Blei durch die nötige Menge Natriumcarbonatlösung aus und füllt zu einem bestimmten Volumen auf; vom Filtrate verwendet man 50 ccm zur Invertzuckerbestimmung nach der bekannten Methode. Die Verdünnung der Lösung geschieht am besten derartig, daß die zur Invertzuckerbestimmung gelangenden 50 ccm 100—200 mg Invertzucker enthalten, demnach 200—400 mg Kupfer liefern.

Nach Schrefeld[5]) bewirkt jedoch die Klärung mit Bleiessig bei invertzuckerhaltigen Lösungen (infolge Ausfällung oder Veränderung des Invertzuckers) einen unter Umständen erheblichen Rückgang des Reduktionsvermögens, der im allgemeinen mit steigendem Invertzuckergehalte und sinkender Reinheit der Substanz zunimmt; bei der Analyse unreiner Sirupe und Melassen ersetzt man daher den Bleiessig am besten durch Bleizucker.

Die „Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetze, Anlage B" ermöglichen eine vereinfachte, weniger Umrechnungen erfordernde Ausführung der Meißl-Hillerschen Methode, wobei jedoch auf die Bleiessigklärung verzichtet werden muß. Die anzuwendende Substanzmenge wird, wie folgt, festgestellt: Man löst 10 g des Untersuchungsmateriales zu 100 ccm, bringt in mehrere Reagenzgläser je 5 ccm Fehlingsche Lösung und verschiedene Mengen der Substanzlösung nämlich in das erste 8, in das zweite 6, in das dritte 4 und in das letzte 2 ccm, und kocht auf; dasjenige Reagensgläschen, in dem die Fehlingsche Lösung nicht mehr entfärbt wird, bestimmt die Menge der anzuwendenden Substanz. Ist dies z. B. bei 6 ccm der Substanzlösung der Fall, so wägt man zur Invertzuckersbestimmung 6 g der Substanz ab, löst in 50 ccm Wasser, versetzt, ohne vorher mit Bleiessig zu klären, mit 50 ccm Fehlingscher Lösung, kocht 2 Minuten und verfährt in bekannter Weise.

---

[1]) Vereinszeitschr. **1909**, 487 (I).
[2]) Vereinszeitschr. **1892**, 825.
[3]) Vereinszeitschr. **1883**, 765.
[4]) Vereinszeitschr. **1889**, 734.
[5]) Vereinszeitschr. **1908**, 947.

Will man die Vereinfachung des Verfahrens beibehalten, auf die Bleiessigklärung jedoch nicht verzichten, so empfiehlt sich die Anwendung folgender Vorschrift: Man löst 27,5 g des Untersuchungsmateriales in Wasser, bringt die Lösung in ein 125-ccm-Kölbchen, klärt mit Bleiessig bzw. mit Bleizucker, füllt mit Wasser bis zur Marke, mischt und filtriert. Von diesem Filtrate bringt man mittels einer Pipette, je nach dem Ausfalle obiger Vorprüfung, 80, 60, 40, 20 oder 10 ccm Flüssigkeit (je 17,6, 13,2, 8,8, 4,4, 2,2 g Substanz enthaltend) in einen Meßkolben mit 100- bzw. 110-ccm-Marke, fügt Wasser bis zur ersten, Natriumcarbonatlösung (30 Teile krystallisierter Soda zu 100 Teilen Wasser gelöst) bis zur zweiten Marke hinzu, mischt und filtriert. 50 ccm dieses Filtrates (je nach stattgehabter Abmessung 8, 6. 4, 2 oder 1 g Substanz enthaltend) werden mit 50 ccm Fehlingscher Lösung in bekannter Weise 2 Minuten im Sieden erhalten und liefern hierbei eine gewisse Kupfermenge Cu.

Die Berechnung geschieht, wie folgt: Es sei P die Polarisation der Substanz und p ihre zur Invertzuckerbestimmung angewandte Menge, die Cu g Kupfer ergeben habe. Die in p g enthaltene Menge Invertzucker beträgt annähernd $= \frac{Cu}{2}$ und soll mit A bezeichnet werden.

Tabelle III.

Tabelle der bei der Bestimmung des Invertzuckers neben Rohrzucker in Rechnung zu stellenden Faktoren [1]). (Von E. Hiller.)

Invertzucker auf 100 Gesamtzucker = B	Milligramm Invertzucker = A						
	200	175	150	125	100	75	50
100	56.4	55.4	54.5	53.8	53.2	53.0	53.0
90	56.3	55.3	54.4	53,8	53.2	52.9	52.9
80	56.2	55.2	54.3	53.7	53.2	52.7	52.7
70	56.1	55.1	54.2	53.7	53.2	52.6	52.6
60	55.9	55.0	54.1	53.6	53.1	52.5	52.4
50	55 7	54.9	54.0	53.5	53.1	52.3	52.2
40	55.6	54.7	53.8	53.2	52.8	52.1	51.9
30	55.5	54.5	53.5	52.9	52.5	51.9	51.6
20	55.4	54.3	53.3	52.7	52.2	51.7	51.3
10	54.6	53.6	53.1	52.6	52.1	51.6	51.2
9	54.1	53.6	52.6	52.1	51.6	51.2	50.7
8	53.6	53.1	52.1	51.6	51.2	50.7	50.3
7	53.6	53.1	52.1	51.2	50.7	50.3	49.8
6	53.1	52.6	51.6	50.7	50.3	49.8	48.9
5	52.6	52.1	51.2	50.3	49.4	48.9	48.5
4	52.1	51.2	50.7	49.8	48.9	47.7	46.9
3	50.7	50.3	49.8	48.9	47.7	46.2	45.1
2	49.9	48.9	48.5	47.3	45.8	43.3	40.0
1	47.7	47.3	46.5	45.1	43,3	41.2	38.1

[1]) Das Zuckersteuergesetz vom 27. Mai 1896 nebst den Ausführungsbestimmungen (Berlin 1896), S. 155. Vgl. Vereinszeitschr. 1889, 735.

Es ergibt sich dann aus der Proportion:

$$\left(A + \frac{p \times P}{100}\right) : A = 100 : B$$

für B diejenige Menge Invertzucker, die in 100 Teilen des Gemisches von Rohrzucker + Invertzucker vorhanden ist. Den prozentischen Invertzuckergehalt der Substanz findet man mit Hilfe der Formel

$$\frac{Cu}{p} \times F = \text{Proz. Invertzucker,}$$

in der p die angewandte Menge der Substanz und F einen aus der Tabelle III zu entnehmenden Faktor bedeutet. Man benutzt dabei diejenige Spalte und diejenige Zeile der Tabelle, deren Bezeichnungen den für A und B gefundenen Werten am nächsten kommen: an dem betreffenden Kreuzungspunkte findet sich der gesuchte Faktor F.

Bei sehr invertzuckerreichen Substanzen legt man statt des durch Polarisation festgestellten, besser den durch Inversion und Gewichtsanalyse (s. den folgenden Abschnitt c) ermittelten Gesamtzuckergehalt der Berechnung zugrunde.

c) Die gewichtsanalytische Inversionsmethode.

Bei Gegenwart sehr großer Mengen Invertzucker bestimmt man nach vorangegangener Inversion den Gesamtzuckergehalt als Invertzucker (invertierter Rohrzucker + ursprünglich vorhandener Invertzucker) und berechnet aus dem gefundenen Kupfer den Gesamtzucker als Rohrzucker. Den durch eine gleichzeitige besondere Bestimmung nach b) ermittelten Invertzuckergehalt der ursprünglichen Substanz rechnet man durch Verminderung um $^1/_{20}$[1]) auf Rohrzucker um und zieht diesen Wert von dem Gesamtzuckergehalte ab; die Differenz ergibt den Gehalt an Saccharose.

Die von Herzfeld[2]) ausgearbeitete Tabelle IV macht bei genauer Innehaltung der Arbeitsvorschrift jede Rechnung überflüssig, indem sie den der gefundenen Kupfermenge entsprechenden Prozentgehalt an Gesamtzucker, als Rohrzucker berechnet, unmittelbar angibt.

Die Untersuchung wird, wie folgt, ausgeführt. Man bedient sich zur Überführung des Rohrzuckers in Invertzucker der Herzfeldschen Inversionsvorschrift[3]), indem man das halbe Normalgewicht (13 g) der Substanz im 100-ccm-Kölbchen mit 75 ccm Wasser löst, 5 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 hinzufügt, in einem auf 70° C erhitzten Wasserbade unter Umschwenken auf 67° erwärmt, wozu etwa 3 Minuten erforderlich sind, noch genau 5 Minuten auf einer Temperatur von 67—70° erhält, dann sofort auf 20° C abkühlt und zu 100 ccm auffüllt. 50 ccm

[1]) Da 95 Gewichtsteile Rohrzucker bei der Inversion 100 Gewichtsteile Invertzucker geben, so erhält man den Gehalt an Rohrzucker, wenn man die betreffende Menge Invertzucker mit 0,95 multipliziert oder sie um den 20. Teil verkleinert.

[2]) Vereinszeitschr. 1896, 417.

[3]) Herzfeld, Vereinszeitschr. 1898, 699; über die Ausführung der Inversion zu polarimetrischen Zwecken s. weiter unten.

Tabelle IV.

Tabelle zur Berechnung des dem vorhandenen Invertzucker entsprechenden prozentischen Rohrzuckergehaltes aus der gefundenen Kupfermenge, bei 3 Minuten Kochdauer und Anwendung von 0,1625 g Substanz [2]). (Von Herzfeld.)

Kupfer mg	Rohrzucker %	Kupfer mg	Rohrzucker %	Kupfer mg	Rohrzucker %	Kupfer mg	Rohrzucker %
79	24.57	126	38.87	173	53.63	220	68.87
80	24.87	127	39.18	174	53.95	221	69.20
81	25.17	128	39.49	175	54.27	222	69.53
82	25.47	129	39.80	176	54.59	223	69.87
83	25.78	130	40.11	177	54.91	224	70.20
84	26.08	131	40.42	178	55.23	225	70.53
85	26.38	132	40.73	179	55.55	226	70.86
86	26.68	133	41.04	180	55.87	227	71.19
87	26.98	134	41.35	181	56.19	228	71.53
88	27.29	135	41.66	182	56.51	229	71.86
89	27.59	136	41.98	183	56.83	230	72.19
90	27.89	137	42,29	184	57.15	231	72.52
91	28.19	138	42.60	185	57.47	232	72.85
92	28.50	139	42.91	186	57.79	233	73.18
93	28.80	140	43.22	187	58.11	234	73.51
94	29.10	141	43.53	188	58.43	235	73.85
95	29.40	142	43.85	189	58.75	236	74.18
96	29.71	143	44.16	190	59.07	237	74.51
97	30.02	144	44.48	191	59 39	238	74.84
98	30.32	145	44.79	192	59.72	239	75.17
99	30.63	146	45.10	193	60.04	240	75.50
100	30.93	147	45.42	194	60.36	241	75.83
101	31.24	148	45.73	195	60.69	242	76.17
102	31.54	149	46.05	196	61.01	243	76.51
103	31.85	150	46.36	197	61.33	244	76.84
104	32.15	151	46.68	198	61.65	245	77.18
105	32.45	152	46.99	199	61.98	246	77.51
106	32.76	153	47.30	200	62.30	247	77.85
107	33.06	154	47.62	201	62.63	248	78.18
108	33.36	155	47.93	202	62.95	249	78.52
109	33.67	156	48.25	203	63.28	250	78.85
110	33.97	157	48.56	204	63.60	251	79.19
111	34.27	158	48.88	205	63.93	252	79.53
112	34.58	159	49.19	206	64.26	253	79.88
113	34.88	160	49.50	207	64.58	254	80.22
114	35.19	161	49.82	208	64.91	255	80.56
115	35.49	162	50.13	209	65.23	256	80.90
116	35.80	163	50.45	210	65.56	257	81.24
117	36.10	164	50.76	211	65.89	258	81.59
118	36.41	165	51.08	212	66.22	259	81.93
119	36.71	166	51.40	213	66.55	260	82.27
120	37.01	167	51.72	214	66.88	261	82.61
121	37.32	168	52.04	215	67.21	262	82.95
122	37.63	169	52.35	216	67.55	263	83.30
123	37.94	.170	52.67	217	67.88	264	83.64
124	38.25	171	52.99	218	68.21	265	83.98
125	38.56	172	53.31	219	68.54	266	84.32

[2]) Das Zuckersteuergesetz vom 27. Mai 1896 nebst den Ausführungsbestimmungen S. 152.

der gut durchgemischten und filtrierten Flüssigkeit werden mit destilliertem Wasser zu 1 L. aufgefüllt und von dieser wiederum gut durchgemischten Flüssigkeit 25 ccm (= 0,1625 g der ursprünglichen Substanz) in einen Erlenmeyerschen Kolben gebracht. Man neutralisiert dann die vorhandene freie Säure sorgfältig durch allmähliche Zugabe von 25 ccm einer Lösung, die im Liter 1,7 g wasserfreie Soda enthält, versetzt mit 50 ccm Fehling-Soxhletscher Lösung, erhitzt in bekannter Weise zum Sieden und erhält darin 3 Minuten lang. Die weitere Behandlung des ausgeschiedenen Kupferoxydules ist genau dieselbe wie bei a).

Man habe z. B. auf diese Weise 0,162 g Cu und bei der Invertzuckerbestimmung nach b) für 4 g Substanz 0,310 g Cu gefunden. Aus Tabelle IV ergibt sich dann für Cu = 0,162 g der Gesamtzuckergehalt, als Rohrzucker gerechnet, Z = 50,13 %. Aus Tabelle III entnimmt man F = 52,1, also $I = \frac{0{,}310 \times 52{,}1}{4} = 4{,}04$ % Invertzucker. Der Gehalt an Invertzucker ist, als Rohrzucker gerechnet, in der Zahl 50,13 für den Gesamtzucker mitenthalten, also zur Berechnung der vorhandenen Saccharose, nach Verminderung um $^1/_{20}$, vom Gesamtzucker in Abzug zu bringen. Man hat demnach 50,13 — 3,84 = 46,29 % Saccharose.

Nach dieser Methode[1]) werden gemäß den Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetze die Reinheiten (s. weiter unten) derjenigen Zuckerabläufe ermittelt, die mehr als 2 % Invertzucker enthalten. Behördlicherseits wird indessen nicht der oben erwähnte Abzug des Invertzuckers gemacht, sondern der Gesamtzuckergehalt zur Berechnung des Reinheitsquotienten herangezogen.

d) Die maßanalytische Bestimmung des Invertzuckers.

Da das Reduktionsverhältnis der Fehling-Soxhletschen Lösung von der Konzentration abhängig und jeder gefundene Wert nur für die betreffende Konzentration gültig ist, bei der er bestimmt wurde, so muß man, um zu richtigen Resultaten zu gelangen, stets unter annähernd gleichen Konzentrationsverhältnissen arbeiten. Nach Soxhlet[2]) erhitzt man 25 ccm der Kupfervitriollösung nebst 25 ccm der alkalischen Seignettesalzlösung in einer tiefen Porzellanschale zum Kochen und setzt von der zu untersuchenden Zuckerlösung langsam portionenweise hinzu, bis die Flüssigkeit nach 2 Minuten langem Kochen nicht mehr blau erscheint; nachdem man durch diese Vorprobe den Invertzuckergehalt der Lösung annähernd festgestellt hat, setzt man ihr so viel Wasser zu, daß sie einprozentig wird, erhitzt nun wiederum 50 ccm der unverdünnten Fehlingschen Lösung zum Kochen, fügt von der einprozentigen Lösung so viel bei, als der Menge entspricht, die beim Vorversuche völlige Entfärbung hervorbrachte, und kocht 2 Minuten lang. Dann filtriert man durch ein

[1]) In neuerer Zeit wird bei steuerlichen Untersuchungen eine Kochdauer von nur 2 (statt 3) Minuten verlangt; die entsprechend umgerechneten Tabellen Herzfelds s. Vereinszeitschr. **1903**, 538 und 557.

[2]) Journal f. prakt. Chemie II, **21**, 227.

großes Faltenfilter und prüft das Filtrat, falls es nicht ohnehin noch deutlich blau oder grünlich gefärbt ist, auf Kupfer. Dies geschieht durch Ansäuern mit Essigsäure und Zusatz einiger Tropfen einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz. Dunkle Rotfärbung zeigt eine größere Menge, Rosafärbung nur Spuren von Kupfer an; verändert sich aber die Farbe nicht, so war alles Kupfer reduziert und somit ein Überschuß der Zuckerlösung vorhanden. War Kupfer gegenwärtig, so nimmt man zu einem zweiten Versuche etwas mehr Zuckerlösung, war keines vorhanden, etwas weniger, und setzt diese Versuche so lange (meist fünf- bis sechsmal) fort, bis von zwei Versuchen, bei denen die Mengen der Zuckerlösungen nur um 0,1 ccm differieren, der eine ein kupferhaltiges, der andere ein kupferfreies Filtrat gibt, worauf man deren Mittelwert als Resultat zu betrachten hat. 50 ccm Fehlingscher Lösung entsprechen nach Soxhlet in einprozentiger Lösung bei 2 Minuten Kochdauer: 0,2470 g Invertzucker.

Bei der Untersuchung gefärbter Lösungen kocht man das Filtrat mit einigen Tropfen der Zuckerlösung eine Minute lang, läßt dann drei bis vier Minuten ruhig stehen, gießt die Lösung ab und wischt den Boden des Gefäßes mittels eines mit weichem Filtrierpapiere umwundenen Glasstabes aus; selbst sehr geringe Mengen Kupferoxydul färben hierbei das Papier rot. — Die Resultate dieses volumetrischen Verfahrens sind mindestens auf 0,2 % genau.

Um ganz sicher zu gehen, empfiehlt es sich, den Titer der Kupferlösung einer regelmäßigen Kontrolle zu unterwerfen, indem man sich dazu einer reinen Invertzuckerlösung von genau bekanntem Gehalte bedient. Zu diesem Zwecke invertiert man in einem 100-ccm-Kölbchen 9,5 g völlig reinen Rohrzucker nach der oben beschriebenen Herzfeldschen Inversionsvorschrift; nach dem Auffüllen bis zur Marke und gutem Durchschütteln bringt man von der nunmehr zehnprozentigen Invertzuckerlösung 20 ccm (= 2,0 g Invertzucker) mittels der Pipette in einen Literkolben, neutralisiert genau mit verdünnter Sodalösung und füllt zur Marke auf. Man hat so eine 0,2 proz. Invertzuckerlösung, mit der man in oben angegebener Weise titriert.

Auf dem unter d) angegebenen Verfahren beruht auch die Methode Claassens[1]) zur Bestimmung des Invertzuckergehaltes der Rüben.

110 g fein gehackte oder gemahlene Schnitzel oder Rübenbrei werden unter Zusatz von 10—15 ccm Bleiessig und 2 g gefällten kohlensauren Kalkes mit Wasser in einem ½-Literkolben etwa eine Stunde auf dem Wasserbade digeriert. Nach dem Abkühlen und Auffüllen bis zur Marke wird der ziemlich klare und nur ganz schwach sauer reagierende Saft abgegossen; 100 ccm davon werden mit so viel Bleiessig, als zur völligen Klärung gerade nötig ist, und mit Wasser auf 110 ccm aufgefüllt und filtriert. Von dem Filtrate werden 100 ccm mit Wasser und der zur Ausfällung des Bleies nötigen Menge Sodalösung auf

[1]) Deutsche Zuckerindustrie **1893**, 337 und Zentralblatt für Zuckerindustrie **1896**, Nr. 83.

200 ccm gebracht und wiederum filtriert: 100 ccm dieses Filtrates, die nunmehr den reduzierenden Zucker von 10 g Rüben enthalten, dienen zur Titration mit Fehlingscher Lösung. Zunächst wird der Titer der Fehlingschen Lösung in der Weise festgestellt, daß man zu 10 ccm, die zum Sieden erhitzt sind, eine in der oben angegebenen Weise hergestellte 0,2 proz. Invertzuckerlösung, bei Gegenwart von 1,5 g Rohrzucker (dem durchschnittlichen Gehalte an Rohrzucker in 10 g Rüben), bis zur völligen, durch die Prüfung mit Blutlaugensalzlösung angezeigten Reduktion in bekannter Weise hinzufließen läßt.

Zur Ausführung der Untersuchung werden die 100 ccm Flüssigkeit (s. o.) mit 10 ccm der Fehlingschen Lösung 2 Minuten im Sieden erhalten und dann mit der obigen Invertzuckerlösung titriert, bis das Filtrat bei Prüfung mit Essigsäure und gelbem Blutlaugensalz sich kupferfrei erweist. Am bequemsten bedient man sich hierzu des von der Papierfabrik Schleicher und Schüll in Düren angefertigten Tupfreaktionspapieres. Die Differenz zwischen den für die Titerstellung und für die Untersuchung verbrauchten ccm Invertzuckerlösung, mit 0,002 multipliziert, ergibt den Invertzuckergehalt von 10 g Rüben, das Zehnfache hiervon den Prozentgehalt[1]).

Steht die Anwesenheit quantitativ bestimmbarer Mengen Invertzucker nicht von vornherein fest, so nimmt man zunächst eine qualitative Prüfung nach Herzfelds Methode vor[2]): Man bringt 20 ccm der zwecks Zuckerbestimmung durch Polarisation bereiteten Lösung (z. B. der Digestions-Flüssigkeit) nebst 0,5 ccm Fehlingscher Lösung in ein Reagenzglas, schüttelt gut durch, kocht zwei Minuten auf und überzeugt sich nun, ob das Filtrat noch blau gefärbt ist, und ob es, abgekühlt, mittels einiger Tropfen Sodalösung entbleit und abermals filtriert, auf Zusatz von Ferrocyankalium und Essigsäure noch die Reaktion auf Kupfer gibt; ist dies noch der Fall, so kann man annehmen, daß nur Spuren Invertzucker zugegen waren, und daß eine weitere Untersuchung unnötig ist.

D. Zuckerrübensamen.

Die für den Zuckerrübensamenhandel aufgestellten „Magdeburger Normen“[3]) enthalten folgende Bestimmungen:

Der Rübensamen ist in guter und gesunder Beschaffenheit zu liefern und muß den folgenden Normen entsprechen.

1. 1 kg Rübensamen soll in 14 Tagen wenigstens 70 000 Keime liefern;
2. hiervon müssen in 6 Tagen wenigstens 46 000 Keime ausgetrieben sein;
3. von 100 Samenknäulen müssen mindestens 75 gekeimt haben;

---

[1]) Über eine von Urban angegebene Methode, die den durch kalte Digestion gewonnenen Saft und eine alkalifreie Kupferlösung benützt, s. Zeitschr. f. Zuckerindustrie in Böhmen 34, 288; 1910.

[2]) Deutsche Zuckerindustrie 34, 973; 1909.

[3]) Vereinszeitschr. 1896, 531.

4. der Wassergehalt ist bis einschließlich 15 % normal; bis einschließlich 17 % Wassergehalt bleibt die Ware noch lieferbar; es ist jedoch bei über 15—17 % ein dem Gewichte des Wassers entsprechender Prozentsatz zu vergüten;
5. fremde Bestandteile sind bis einschließlich 3 % gestattet; bis einschließlich 5 % fremder Bestandteile bleibt die Ware noch lieferbar; es ist aber bei über 3—5 % ein dem Gewichte der fremden Bestandteile entsprechender Prozentsatz zu vergüten;
6. die Verletzung auch nur einer der Normen von 1 bis 5 macht die Ware zu einer nicht lieferbaren;
7. Differenzen bei Untersuchungen werden endgültig entschieden durch das Mittel zwischen einer neuen Untersuchung seitens derjenigen Station, die die bestrittene Untersuchung gemacht, und einer vom Laboratorium des Vereines für Zuckerindustrie (Berlin) oder von der Versuchsstation Bernburg vorzunehmenden Untersuchung.

Auf die Einzelheiten dieser speziell landwirtschaftlichen Untersuchungen kann jedoch an dieser Stelle nicht eingegangen werden; bemerkt sei, daß die Normen anderer Länder von den oben angeführten in verschiedenen Punkten abweichen[1]), und daß auch in Deutschland selbst einige dieser Vorschriften als reformbedürftig angesehen werden.

II. Rübensäfte. Dünnsäfte und die bei der Saftarbeit in Betracht kommenden Produkte.

(Absüßwässer, ausgelaugte Schnitzel, Preßschlamm.)

1. Rübensaft, Dünnsaft.

Während es bei Rübensaft längst als unumstößliche Regel galt, daß er sofort nach seiner Herstellung auch zu analysieren sei, glaubte man Saftproben, insbesondere Proben von Diffusionssaft, durch Zusatz kleiner Mengen Chloroform, Formaldehyd, Schwefelkohlenstoff u. dergl., vor allem aber von Sublimat, längere Zeit hindurch unzersetzt erhalten und so zuverlässige Durchschnittsproben größerer Betriebsabschnitte aufsammeln zu können. Daß die u. a. von Courtonne[2]) empfohlenen, ganz minimalen Mengen Sublimat (Sublimatpastillen)[3]) nicht ausreichend seien, zeigte schon Pellet[4]) und riet die Beigabe derartig zu bemessen, daß ein Rest unzersetzten Sublimates nachweisbar bleibe; die furchtbare Giftnatur des Sublimates macht indessen die

---

[1]) Die sog. „Neuen Wiener Normen" s. im Jahr- und Adressenbuch der Zuckerfabriken Österreich-Ungarns **1909/10**, 410.
[2]) Deutsche Zuckerindustrie **1899**, 1206.
[3]) Zentralblatt f. d. Z.-I. **1896**, 953.
[4]) Bull. Ass. Chim. **19**, 725; 1901.

Handhabung konzentrierter Lösungen keineswegs unbedenklich, auch erhöht nach Pellet z. B. 1 g Sublimat im Liter die aräometrische Anzeige schon um 2,15° Brix, und endlich ist, falls auch der Invertzuckergehalt bestimmt werden soll, die Entnahme einer zweiten, von Sublimat freien Parallelprobe erforderlich. Ferner wiesen aber Claassen[1]) und Herrmann[2]) durch eine Reihe eingehender Untersuchungen nach, daß, ebenso wie die stärksten üblichen Zusätze von Sublimat (0,05 %), auch jene von Chloroform (0,5—1 %), Formaldehyd (0,1—0,35 %) und dergl. Mitteln nicht genügen, um die unter allen Umständen erforderliche völlige Haltbarkeit des Diffusionssaftes (Brühsaftes, Preßsaftes) über ganz kurze Zeit (etwa zwei Stunden) hinaus zu gewährleisten; will man also nicht zu dem ehemals üblichen Beimischen von Bleiessig zurückgreifen, von dem man Abstand nahm, weil es $^1/_{10}$, mindestens aber $^1/_{20}$ Volum betragen muß und daher eine Berücksichtigung der Volumenveränderung bedingt, so ist es allein richtig, Einzelproben zu analysieren. Man entnimmt diese (z. B. den Ablaufleitungen der Meßgefäße) in entsprechend kurzen Zwischenräumen, wobei Ablaßhähne, Ventile, Rohre usw. sorgfältigst rein zu halten und ebenso nur bestens gereinigte verschließbare Flaschen und Gefäße anzuwenden sind, und schreitet womöglich sofort, jedenfalls aber binnen 1—1½ Stunden zur Spindelung und Polarisation; die (am besten kontinuierlich erfolgende) Ansammlung einer Durchschnittsprobe zwecks Vergleich und Kontrolle der bloßen Spindelung ist, da hierbei erfahrungsgemäß binnen 4—6 Stunden keine merklichen Veränderungen eintreten, zulässig und empfehlenswert.[3])

A. Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Diese erfolgt, je nach der geforderten Schnelligkeit und Genauigkeit,
mit Hilfe von Aräometern,
unter Anwendung von Pyknometern,
oder mittels der hydrostatischen Wage von Mohr-Westphal.

Die Flüssigkeit muß vorher entluftet werden, was entweder durch zeitweiliges Stehenlassen oder schneller durch Evakuieren in einer Flasche mit Ablaufhahn geschieht. Ein praktischer Entluftungsapparat ist von Brumme[4]) konstruiert worden, ein sehr brauchbarer Zylinder zum Spindeln, sog. Büretten-Zylinder, von Wohryzek[5]).

Die in der Praxis der Zuckerfabrikation üblichen Aräometer sind die Saccharometer von Balling, deren Skala von diesem Forscher durch Einsenken des Instrumentes in reine Zuckerlösungen von bekannter Konzentration bestimmt und später von Brix nochmals sorgfältig fest-

---

1) Zentralblatt f. d. Z.-I. 11, 10, 100; 1902.

2) Ebd. 12, 489, 701; 1904.

3) Saft, der in sog. Weck'schen Gläsern sterilisiert wurde, hält sich beliebig lange unzersetzt.

4) Österreichische Chemikerzeitung 1898, 314.

5) Österr.-Ungar. Zeitschr. f. Zuckerindustrie 39. 56; 1910.

gestellt und berechnet wurde. Die geringen Differenzen dieser beiden Skalen sind für die Praxis ohne Bedeutung. Bei Untersuchung reiner Zuckerlösungen geben solche Aräometer direkt die den spezifischen Gewichten entsprechenden Gewichtsprozente Zucker an. Bei unreinen Fabrikationsprodukten sind hingegen die „Grade Brix" natürlich nicht mit dem vorhandenen reinen Zucker gleichwertig, sondern schließen die gesamte Trockensubstanz, also auch die gelösten Nichtzuckerstoffe mit ein; da diese jedoch die Dichtigkeit der Lösungen nicht in dem nämlichen Sinne beeinflussen wie der Zucker, so ergibt in allen solchen Fällen der Saccharometer nicht den genauen, wahren Gehalt an allen gelösten Stoffen, d. i. die „wirkliche" Trockensubstanz, sondern nur die sog. „scheinbare" Trockensubstanz, die von der wirklichen um so mehr abweicht, je mehr Nichtzucker vorhanden ist.

Was den Zusammenhang zwischen Zuckergehalten und spezifischen Gewichten wäßriger Lösungen anbelangt, so sind die zurzeit weitaus genauesten und den höchsten Anforderungen an Zuverlässigkeit entsprechenden Untersuchungen jene von Plato, Domke und Harting, die sich ausführlich in den „Wissenschaftlichen Abhandlungen der K. Normal-Eichungs-Kommission" (Berlin 1900) niedergelegt finden; 134, bei 14 bis 26° C ausgeführte und für t = 15° umgerechnete Hauptbestimmungen liegen zwei ausführlichen Tafeln zugrunde[1]), die die wahren Dichten von Zuckerlösungen mit 0,1 bis 70,9 bzw. 100 % Zuckergehalt angeben, und zwar die erste bei 15°, bezogen auf Wasser von 15°, die zweite bei 20°, bezogen auf Wasser von 4°. Die letztere Tabelle[2]) sollte, da die Normaltemperatur von 20° C nach internationalen Beschlüssen für alle zuckeranalytischen Arbeiten vorgeschrieben ist, eigentlich bei sämtlichen Untersuchungen ausschließlich benützt werden; in Wirklichkeit hat sie aber vorerst selbst in Deutschland noch sehr wenig Eingang in die Praxis gefunden, teils weil man (angeblich der Vergleichbarkeit der Resultate wegen) mit großer Zähigkeit an den alten bei 17,5° C graduierten Meßgeräten und den zugehörigen Tafeln festhält, teils weil letztere, in für viele Zwecke erwünschter Weise, auch den Zusammenhang der spezifischen Gewichte mit den Graden nach Baumé ersichtlich machen. Angaben nach Graden Baumé werden aber für manche Handelsprodukte, z. B. Sirupe, Melassen, eingedickte Entzuckerungslaugen u. dergl., immer noch verlangt, obwohl die Skala Baumés eine rein empirische ist, und ihre Grade in keinerlei direktem Zusammenhange mit dem Zuckergehalte der Lösungen stehen; zudem unterscheidet man auch noch die „alten" und (die richtiger berechneten, für Handelszwecke aber weniger gebräuchlichen) „neuen" Grade Baumé.

Den herrschenden Verhältnissen und tatsächlichen Bedürfnissen Rechnung tragend, ist an dieser Stelle auf den Abdruck der Platoschen Tafel vorerst noch verzichtet worden, und es folgt nachstehend die

---

[1]) Vereinszeitschr. **1900**, 982, 1005, 1107, 1123.

[2]) Siehe Lippmann, Chemie der Zuckerarten **1904**, S. 1071 ff.; siehe auch „Anweisung" (Berlin 1910), S. 22, u. Temperatur-Korrektions-Tafel, S. 25.

derzeit noch fast allgemein gebräuchliche und geforderte, wenngleich ungenauere Tabelle V von Mategczek[1]) und Scheibler[2]):

Tabelle V.

Zum Vergleich zwischen Gewichtsprozenten oder Graden nach Brix, spezifischem Gewicht, und Graden nach Baumé, für reine Zuckerlösungen von 0—95 %. (Temperatur: 17,5° C.)

Von Scheibler und Mategczek.

Gewichtsproz. Zucker oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Baumé		Gewichtsproz. Zucker oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Baumé		Gewichtsproz. Zucker oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Baumé	
		neue	alte			neue	alte			neue	alte
0.0	1.00000	0.0	0.0	3.9	1.01531	2.2	2.2	7.8	1.03105	4.4	4.3
0.1	1.00038	0.1	0.1	4.0	1.01570	2.3	2.2	7.9	1.03146	4.5	4.4
0.2	1.00077	0.1	0.1	4.1	1.01610	2.3	2.3	8.0	1.03187	4.5	4.4
0.3	1.00116	0.2	0.2	4.2	1.01650	2.4	2.3	8.1	1.03228	4.6	4.5
0.4	1.00155	0.2	0.2	4.3	1.01690	2.4	2.4	8.2	1.03270	4.6	4 6
0.5	1.00193	0.3	0.3	4.4	1.01730	2.5	2.4	8.3	1.03311	4.7	4.6
0.6	1.00232	0.3	0.3	4.5	1.01770	2.55	2.5	8.4	1.03352	4.8	4.7
0.7	1.00271	0.4	0.4	4.6	1.01810	2.6	2.6	8.5	1.03393	4.8	4.7
0.8	1.00310	0.45	0.4	4.7	1.01850	2.7	2.6	8.6	1.03434	4.9	4.8
0.9	1.00349	0.5	0.5	4.8	1.01890	2.7	2.7	8.7	1.03475	4.9	4.8
1.0	1.00388	0.6	0.55	4.9	1.01930	2.8	2.7	8.8	1.03517	5.0	4 9
1.1	1.00427	0.6	0.6	5.0	1.01970	2.8	2.8	8.9	1.03558	5.0	4.9
1.2	1.00466	0.7	0.7	5.1	1.02010	2.9	2.8	9.0	1.03599	5.1	5.0
1.3	1.00505	0.7	0.7	5.2	1.02051	2.95	2.9	9.1	1.03640	5.2	5.0
1.4	1.00544	0.8	0.8	5.3	1.02091	3.0	2.9	9.2	1.03682	5.2	5.1
1.5	1.00583	0.85	0.8	5.4	1.02131	3.1	3.0	9.3	1.03723	5.3	5.2
1.6	1.00622	0.9	0.9	5.5	1.02171	3.1	3.0	9.4	1.03765	5 3	5.2
1.7	1.00662	1.0	0.9	5.6	1.02211	3.2	3.1	9.5	1.03806	5.4	5.3
1.8	1.00701	1.0	1.0	5.7	1.02252	3.2	3.2	9.6	1.03848	5.4	5.3
1.9	1.00740	1.1	1.05	5.8	1.02292	3.3	3.2	9.7	1.03889	5.5	5.4
2.0	1.00779	1.1	1.1	5.9	1.02333	3.35	3.3	9.8	1.03931	5.55	5.4
2.1	1.00818	1.2	1.2	6.0	1.02373	3.4	3.3	9.9	1.03972	5.6	5.5
2.2	1.00858	1.2	1.2	6.1	1.02413	3.5	3.4	10.0	1.04014	5.7	5.5
2.3	1.00897	1.3	1.3	6.2	1.02454	3.5	3.4	10.1	1.04055	5.7	5.6
2.4	1.00936	1.4	1.3	6.3	1.02494	3.6	3.5	10.2	1.04097	5.8	5.7
2.5	1.00976	1.4	1.4	6.4	1.02535	3.6	3.6	10.3	1.04139	5.8	5.7
2.6	1.01015	1.5	1.4	6.5	1.02575	3.7	3.6	10.4	1.04180	5.9	5.8
2.7	1.01055	1.5	1 5	6.6	1.02616	3.7	3.7	10.5	1.04222	5.9	5.8
2.8	1.01094	1.6	1.55	6.7	1.02657	3.8	3.7	10.6	1.04264	6.0	5.9
2.9	1.01134	1.6	1.6	6.8	1.02697	3.9	3.8	10 7	1.04306	6 1	5.9
3.0	1.01173	1.7	1.7	6.9	1.02738	3.9	3.8	10.8	1.04348	6.1	6.0
3.1	1.01213	1.8	1.7	7.0	1.02779	4.0	3.9	10.9	1.04390	6.2	6.05
3.2	1.01252	1.8	1.8	7.1	1.02819	4.0	3.9	11.0	1.04431	6.2	6.1
3.3	1.01292	1.9	1.8	7.2	1.02860	4.1	4.0	11.1	1.04473	6.3	6.2
3.4	1.01332	1.9	1.9	7.3	1.02901	4.1	4.1	11.2	1.04515	6.3	6.2
3.5	1.01371	2.0	1.9	7.4	1.02942	4.2	4.1	11.3	1.04557	6.4	6.3
3.6	1.01411	2.0	2.0	7.5	1.02983	4.25	4.2	11.4	1.04599	6.5	6.3
3.7	1.01451	2.1	2.0	7.6	1.03024	4.3	4.2	11.5	1.04641	6.5	6.4
3.8	1.01491	2.2	2.1	7.7	1.03064	4.4	4.3	11.6	1.04683	6.6	6.4

[1]) Vereinszeitschr. **1865**, 580; **1874**, 827.
[2]) Vereinszeitschr. **1870**, 263; **1874**, 950; **1877**, 32.

Tabelle V (Fortsetzung).

Gewichtsproz. Zucker oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Baumé neue	Grade Baumé alte	Gewichtsproz. Zucker oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Baumé neue	Grade Baumé alte	Gewichtsproz. Zucker oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Baumé neue	Grade Baumé alte
11.7	1.04726	6.6	6.5	16.6	1.06827	9.4	9.2	21.5	1.09004	12.1	11.9
11.8	1.04768	6.7	6.55	16.7	1.06871	9.4	9.25	21.6	1.09049	12.1	11.95
11.9	1.04810	6.7	6.6	16.8	1.06914	9.5	9.3	21.7	1.09095	12.2	12.0
12.0	1.04852	6.8	6.7	16.9	1.06958	9.5	9.4	21.8	1.09140	12,3	12.05
12.1	1.04894	6.8	6.7	17.0	1.07002	9.6	9.4	21.9	1.09185	12.3	12.1
12.2	1.04937	6.9	6.8	17.1	1.07046	9.7	9.5	22.0	1.09231	12.4	12.2
12.3	1.04979	7.0	6.8	17.2	1.07090	9.75	9.5	22.1	1.09276	12.5	12.2
12.4	1.05021	7.0	6.9	17.3	1.07133	9.8	9.6	22.2	1.09321	12.5	12.3
12.5	1.05064	7.1	6.9	17.4	1.07177	9.8	9.6	22.3	1.09367	12.6	12.3
12.6	1.05106	7.1	7.0	17.5	1.07221	9.9	9.7	22.4	1.09412	12.6	12.4
12.7	1.05149	7.2	7.05	17.6	1.07265	9.9	9.7	22.5	1.09458	12.7	12.4
12.8	1.05191	7.2	7.1	17.7	1.07309	10.0	9.8	22.6	1.09503	12.7	12.5
12.9	1.05233	7.3	7.2	17.8	1.07353	10.0	9 9	22.7	1.09549	12.8	12.55
13.0	1.05276	7.4	7.2	17.9	1.07397	10.1	9.9	22.8	1.09595	12.85	12.6
13.1	1.05318	7.4	7.3	18.0	1.07441	10.1	10.0	22.9	1.09640	12.9	12.7
13.2	1.05361	7.5	7.3	18.1	1.07485	10.2	10.0	23.0	1.09686	13.0	12.7
13.3	1.05404	7.5	7.4	18.2	1.07530	10.3	10.1	23.1	1.09732	13.0	12.8
13.4	1.05446	7.6	7.4	18.3	1.07574	10.3	10.1	23.2	1.09777	13.1	12.8
13.5	1.05489	7.6	7.5	18.4	1.07618	10.4	10.2	23.3	1.09823	13.1	12.9
13.6	1.05532	7.7	7.5	18.5	1.07662	10.4	10.2	23.4	1.09869	13.2	12.9
13.7	1.05574	7.75	7.6	18 6	1.07706	10.5	10.3	23.5	1.09915	13.2	13.0
13.8	1.05617	7 8	7.65	18.7	1.07751	10.5	10.35	23.6	1.09961	13.3	13.0
13.9	1.05660	7.9	7.7	18.8	1.07795	10.6	10.4	23.7	1.10007	13.3	13.1
14.0	1.05703	7.9	7.8	18.9	1.07839	10.6	10.5	23.8	1.10053	13.4	13.15
14 1	1.05746	8.0	7.8	19.0	1.07884	10.7	10.5	23.9	1.10099	13.5	13.2
14.2	1.05789	8.0	7.9	19.1	1.07928	10.8	10.6	24.0	1.10145	13.5	13.3
14.3	1.05831	8.1	7.9	19.2	1.07973	10.8	10.6	24.1	1.10191	13.6	13.3
14.4	1.05874	8.1	8.0	19.3	1.08017	10.9	10.7	24.2	1.10237	13.6	13.4
14.5	1.05917	8.2	8.0	19.4	1.08062	10.9	10.7	24.3	1.10283	13.7	13.4
14.6	1.05960	8.3	8.1	19.5	1.08106	11.0	10.8	24.4	1.10329	13.7	13.5
14.7	1.06003	8.3	8.15	19.6	1.08151	11.1	10.85	24.5	1.10375	13.8	13.5
14.8	1.06047	8.4	8.2	19.7	1.08196	11.1	10.9	24.6	1.10421	13.8	13.6
14.9	1.06090	8.4	8.3	19.8	1.08240	11.2	11.0	24.7	1.10468	13.9	13.6
15.0	1.06133	8.5	8.3	19.9	1.08285	11.2	11.0	24.8	1.10514	14.0	13.7
15.1	1.06176	8.5	8.4	20.0	1.08329	11.3	11.1	24.9	1.10560	14.0	13.75
15.2	1.06219	8.55	8.4	20.1	1.08374	11.3	11.1	25.0	1.10607	14.1	13.8
15.3	1.06262	8.6	8.5	20.2	1.08419	11.4	11.2	25.1	1.10653	14.1	13.9
15.4	1.06306	8.7	8.5	20.3	1.08464	11.5	11.2	25.2	1.10700	14.2	13.9
15.5	1.06349	8.8	8.6	20.4	1.08509	11.5	11.3	25.3	1.10746	14.2	14.0
15.6	1.06392	8.8	8.65	20.5	1.08553	11.6	11.3	25.4	1.10793	14.3	14.0
15.7	1.06436	8.9	8.7	20.6	1.08599	11.6	11.4	25.5	1.10839	14.3	14.1
15.8	1.06479	8.9	8.8	20.7	1.08643	11.7	11.45	25.6	1.10886	14.4	14.1
15.9	1.06522	9.0	8.8	20.8	1.08688	11.7	11.5	25.7	1 10932	14.5	14.2
16.0	1.06566	9.0	8.9	20.9	1.08733	11.8	11.6	25.8	1. 10979	14.5	14.2
16.1	1.06609	9.1	8.9	21.0	1.08778	11.8	11.6	25.9	1.11026	14.6	14.3
16.2	1.06653	9.2	9.0	21.1	1.08824	11.9	11.7	26.0	1.11072	14.6	14.35
16.3	1.06696	9.2	9.0	21.2	1.08869	11.95	11.7	26.1	1.11119	14.7	14.4
16.4	1.06740	9.3	9.1	21.3	1.08914	12.0	11.8	26.2	1.11166	14.7	14.5
16.5	1.06783	9.3	9.1	21.4	1.08959	12.0	11.8	26.3	1.11213	14.8	14.5

Tabelle V (Fortsetzung).

Gewichtsproz. Zucker oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Baumé		Gewichtsproz. Zucker oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Baumé		Gewichtsproz. Zucker oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Baumé	
		neue	alte			neue	alte			neue	alte
26.4	1.11259	14.85	14.6	31.3	1.13594	17.6	17.2	36.2	1.16011	20.25	19.9
26.5	1.11306	14.9	14.6	31.4	1.13642	17.6	17.3	36.3	1.16061	20.3	19.9
26.6	1.11353	15.0	14.7	31.5	1.13691	17.7	17.3	36.4	1.16111	20.4	20.0
26.7	1.11400	15.0	14.7	31.6	1.13740	17.7	17.4	36.5	1.16162	20.4	20.0
26.8	1.11447	15.1	14.8	31.7	1.13788	17.8	17.4	36.6	1.16212	20.5	20.1
26.9	1.11494	15.1	14.8	31.8	1.13837	17.8	17.5	36.7	1.16262	20.5	20.1
27.0	1.11541	15.2	14.9	31.9	1.13885	17.9	17.55	36.8	1.16313	20.6	20.2
27.1	1.11588	15.2	14.9	32.0	1.13934	17.95	17.6	36.9	1.16363	20.6	20.2
27.2	1.11635	15.3	15.0	32.1	1.13983	18.0	17.7	37.0	1.16413	20.7	20.3
27.3	1.11682	15.3	15.1	32.2	1.14032	18.0	17.7	37.1	1.16464	20.7	20.35
27.4	1.11729	15.4	15.1	32.3	1.14081	18.1	17.8	37.2	1.16514	20.8	20.4
27.5	1.11776	15.5	15.2	32.4	1.14129	18.2	17.8	37.3	1.16565	20.9	20.5
27.6	1.11824	15.5	15.2	32.5	1.14178	18.2	17.9	37.4	1.16616	20.9	20.5
27.7	1.11871	15.6	15.3	32.6	1.14227	18.3	17.9	37.5	1.16666	21.0	20.6
27.8	1.11918	15.6	15.3	32.7	1.14276	18.3	18.0	37.6	1.16717	21.0	20.6
27.9	1.11965	15.7	15.4	32.8	1.14325	18.4	18.0	37.7	1.16768	21.1	20.7
28.0	1.12013	15.7	15.4	32.9	1.14374	18.4	18.1	37.8	1.16818	21.1	20.7
28.1	1.12060	15.8	15.5	33.0	1.14423	18.5	18.15	37.9	1.16869	21.2	20.8
28.2	1.12107	15.8	15.55	33.1	1.14472	18.55	18.2	38.0	1.16920	21.2	20.8
28.3	1.12155	15.8	15.6	33.2	1.14521	18.6	18.25	38.1	1.16971	21.3	20.9
28.4	1.12202	16.0	15.7	33.3	1.14570	18.7	18.3	38.2	1.17022	21.35	20.9
28.5	1.12250	16.0	15.7	33.4	1.14620	18.7	18.4	38.3	1.17072	21.4	21.0
28.6	1.12297	16.1	15.9	33.5	1.14669	18.8	18.4	38.4	1.17123	21.5	21.05
28.7	1.12345	16.1	15.8	33.6	1.14718	18.8	18.5	38.5	1.17174	21.5	21.1
28.8	1.12393	16.2	15.9	33.7	1.14767	18.9	18.5	38.6	1.17225	21.6	21.15
28.9	1.12440	16.2	15.9	33.8	1.14817	18.9	18.6	38.7	1.17276	21.6	21.2
29.0	1.12488	16.3	16.0	33.9	1.14866	19.0	18.6	38.8	1.17327	21.7	21.3
29.1	1.12536	16.3	16.0	34.0	1.14915	19.05	18.7	38.9	1.17379	21.7	21.3
29.2	1.12583	16.4	16.1	34.1	1.14965	19.1	18.7	39.0	1.17430	21.8	21.4
29.3	1.12631	16.5	16.1	34.2	1.15014	19.2	18.8	39.1	1.17481	21.8	21.4
29.4	1.12679	16.5	16.2	34.3	1.15064	19.2	18.85	39.2	1.17532	21.9	21.5
29.5	1.12727	16.6	16.25	34.4	1.15113	19.3	18.9	39.3	1.17583	21.9	21.5
29.6	1.12775	16.6	16.3	34.5	1.15163	19.3	18.95	39.4	1.17635	22.0	21.6
29.7	1.12823	16.7	16.4	34.6	1.15213	19.4	19.0	39.5	1.17686	22.05	21.6
29.8	1.12871	16.7	16.4	34.7	1.15262	19.4	19.1	39.6	1.17737	22.1	21.7
29.9	1.12919	16.8	16.5	34.8	1.15312	19.5	19.1	39.7	1.17789	22.2	21.7
30.0	1.12967	16.8	16.5	34.9	1.15362	19.5	19.2	39.8	1.17840	22.2	21.8
30.1	1.13015	16.9	16.6	35.0	1.15411	19.6	19.2	39.9	1.17892	22.3	21.85
30.2	1.13063	16.95	16.6	35.1	1.15461	19.65	19.3	40.0	1.17943	22.3	21.9
30.3	1.13111	17.0	16.7	35.2	1.15511	19.7	19.3	40.1	1.17995	22.4	22.0
30.4	1.13159	17.1	16.7	35.3	1.15561	19.8	19.4	40.2	1.18046	22.4	22.0
30.5	1.13207	17.1	16.8	35.4	1.15611	19.8	19.4	40.3	1.18098	22.5	22.1
30.6	1.13255	17.2	16.85	35.5	1.15661	19.9	19.5	40.4	1.18150	22.5	22.1
30.7	1.13304	17.2	16.9	35.6	1.15710	19.9	19.55	40.5	1.18201	22.6	22.2
30.8	1.13352	17.3	17.0	35.7	1.15760	20.0	19.6	40.6	1.18253	22.6	22.2
30.9	1.13400	17.3	17.0	35.8	1.15810	20.0	19.65	40.7	1.18305	22.7	22.3
31.0	1.13449	17.4	17.1	35.9	1.15861	20.1	19.7	40.8	1.18357	22.8	22.3
31.1	1.13497	17.45	17.1	36.0	1.15911	20.1	19.8	40.9	1.18408	22.8	22.4
31.2	1.13545	17.5	17.2	36.1	1.15961	20.2	19.8	41.0	1.18460	22.9	22.4

Tabelle V (Fortsetzung).

Gewichtsproz. Zucker oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Baumé neue	Grade Baumé alte	Gewichtsproz. Zucker oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Baumé neue	Grade Baumé alte	Gewichtsproz. Zucker oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Baumé neue	Grade Baumé alte
41.1	1.18512	22.9	22.5	46.0	1.21100	25.6	25.1	50.9	1.23777	28.2	27.7
41.2	1.18564	23.0	22.5	46.1	1.21154	25.6	25.1	51.0	1.23832	28.2	27.7
41.3	1.18616	23.0	22.6	46.2	1.21208	25.7	25.2	51.1	1.23888	28.3	27.8
41.4	1.18668	23.1	22 65	46.3	1.21261	25.7	25.2	51.2	1.23943	28.35	27.8
41.5	1.18720	23.1	22.7	46.4	1.21315	25.8	25.3	51.3	1.23999	28.4	27.9
41.6	1.18772	23.2	22.75	46.5	1.21369	25.8	25.35	51.4	1.24055	28.5	27.9
41.7	1.18824	23.25	22.8	46 6	1.21423	25.9	25.4	51.5	1.24111	28.5	28.0
41.8	1.18877	23.3	22.9	46.7	1.21477	25.95	25.45	51.6	1.24166	28.6	28.0
41.9	1.18929	23.4	22.9	46.8	1.21531	26.0	25.5	51.7	1.24222	28.6	28.1
42.0	1.18981	23.4	23.0	46.9	1.21585	26.1	25.6	51.8	1.24278	28.7	28.1
42.1	1.19033	23.5	23.0	47.0	1.21639	26.1	25.6	51.9	1.24334	28.7	28.2
42.2	1.19086	23.5	23.1	47.1	1.21693	26.2	25.7	52.0	1.24390	28.8	28.2
42.3	1.19138	23.6	23.1	47.2	1.21747	26.2	25.7	52.1	1.24446	28.8	28.3
42 4	1.19190	23.6	23.2	47.3	1.21802	26.3	25.8	52.2	1.24502	28.9	28.3
42.5	1.19243	23.7	23.2	47.4	1.21856	26.3	25.8	52.3	1.24558	28.9	28.4
42.6	1.19295	23.7	23.3	47.5	1.21910	26.4	25.9	52.4	1.24614	29.0	28.4
42.7	1.19348	23.8	23.3	47.6	1.21964	26.4	25.9	52.5	1.24670	29.0	28.5
42.8	1.19400	23.8	23.4	47.7	1.22019	26.5	26.0	52.6	1.24726	29.1	28.5
42.9	1.19453	23.9	23.45	47.8	1.22073	26.5	26.0	52.7	1.24782	29.15	28.6
43.0	1.19505	23.95	23.5	47.9	1.22127	26.6	26.1	52.8	1.24839	29.2	28.65
43.1	1.19558	24.0	23.55	48.0	1.22182	26.6	26.1	52.9	1.24895	29.2	28.7
43.2	1.19611	24.1	23.6	48.1	1.22236	26.7	26.2	53.0	1.24951	29.3	28.75
43.3	1.19663	24.1	23.7	48.2	1.22291	26.75	26.2	53.1	1.25008	29.4	28.8
43.4	1.19716	24.2	23.7	48.3	1.22345	26.8	26.3	53.2	1.25064	29.4	28.85
43.5	1.19769	24.2	23.8	48.4	1.22400	26.9	26.35	53.3	1.25120	29.5	28.9
43.6	1.19822	24.3	23.8	48.5	1.22455	26.9	26.4	53.4	1.25177	29.5	28.9
43.7	1.19875	24.3	23.9	48.6	1.22509	27.0	26.45	53.5	1.25233	29.6	29.0
43.8	1.19927	24.4	23.9	48.7	1.22564	27.0	26.5	53.6	1.25290	29.6	29.1
43.9	1.19980	24.4	24.0	48.8	1.22619	27.1	26.6	53.7	1.25347	29.7	29.1
44.0	1.20033	24.5	24.0	48.9	1.22673	27.1	26.6	53.8	1.25403	29.7	29.2
44.1	1.20086	24.55	24.1	49.0	1.22728	27.2	26.7	53.9	1.25460	29.8	29.2
44.2	1.20139	24.6	24.1	49.1	1.22783	27.2	26.7	54.0	1.25517	29.8	29.3
44.3	1.20192	24.65	24.2	49.2	1.22838	27.3	26.8	54.1	1.25573	29.9	29.3
44.4	1.20245	24.7	24.2	49.3	1.22893	27.3	26.8	54.2	1.25630	29.9	29.4
44.5	1.20299	24.8	24.3	49.4	1.22948	27.4	26.9	54.3	1.25687	30.0	29.4
44.6	1.20352	24.8	24.35	49.5	1.23003	27.4	26.9	54.4	1.25744	30.05	29.5
44.7	1.20405	24.9	24.4	49.6	1.23058	27.5	27.0	54.5	1.25801	30.1	29.5
44.8	1.20458	24.9	24.45	49.7	1.23113	27.6	27.0	54.6	1.25857	30.2	29.6
44.9	1.20512	25.0	24.5	49.8	1.23168	27.6	27.1	54.7	1.25914	30.2	29.6
45.0	1.20565	25.0	24.6	49.9	1.23223	27.7	27.1	54.8	1.25971	30.3	29.7
45.1	1.20618	25.1	24.6	50.0	1.23278	27.7	27.2	54.9	1.26028	30.3	29.7
45.2	1.20672	25.1	24.7	50.1	1.23334	27.8	27.2	55.0	1.26086	30.4	29.8
45.3	1.20725	25.2	24.7	50.2	1.23389	27.8	27.3	55.1	1.26143	30.4	29.8
45.4	1.20779	25.2	24.8	50.3	1.23444	27 9	27.3	55.2	1.26200	30.5	29.9
45.5	1.20832	25.3	24.8	50.4	1.23499	27.9	27.4	55.3	1.26257	30.5	29.9
45.6	1.20886	25.4	24 9	50.5	1.23555	28.0	27 45	55.4	1.26314	30.6	30.0
45.7	1.20939	25.4	24.9	50.6	1.23610	28.0	27.5	55.5	1.26372	30.6	30.05
45.8	1.20993	25.5	25.0	50.7	1.23666	28.1	27.55	55.6	1.26429	30.7	30.1
45.9	1.21046	25.5	25.0	50.8	1.23721	28.1	27.6	55.7	1.26486	30.7	30.15

Tabelle V (Fortsetzung).

Gewichtsproz. Zucker oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Baumé neue	Grade Baumé alte	Gewichtsproz. Zucker oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Baumé neue	Grade Baumé alte	Gewichtsproz. Zucker oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Baumé neue	Grade Baumé alte
55.8	1.26544	30.8	30.2	60.7	1.29403	33.35	32.7	65.6	1.32355	35.9	35.2
55.9	1.26601	30.8	30.25	60.8	1.29462	33.4	32.8	65.7	1.32417	35.9	35.25
56.0	1.26658	30.9	30.3	60.9	1.29521	33.45	32.8	65.8	1.32478	36.0	35.3
56.1	1.26716	30.9	30.4	61.0	1.29581	33.5	32.9	65.9	1.32539	36.0	35.35
56.2	1.26773	31.0	30.4	61.1	1.29640	33.6	32.9	66.0	1.32601	36.1	35.4
56.3	1.26831	31.05	30.5	61.2	1.29700	33.6	33.0	66.1	1.32662	36.1	35.5
56 4	1.26889	31.1	30.5	61.3	1.29759	33.7	33.0	66.2	1.32724	36.2	35.5
56.5	1.26946	31.2	30.6	61.4	1.29819	33.7	33.1	66.3	1.32785	36.2	35.6
56.6	1.27004	31.2	30.6	61.5	1.29878	33.8	33.1	66.4	1.32847	36.3	35.6
56.7	1.27062	31.3	30.7	61.6	1.29938	33.8	33.2	66.5	1.32908	36.3	35.7
56.8	1.27120	31.3	30.7	61.7	1.29998	33.9	33.2	66.6	1.32970	36.4	35.7
56.9	1.27177	31.4	30.8	61.8	1.30057	33.9	33.3	66.7	1.33031	36.4	35.8
57.0	1.27235	31.4	30.8	61.9	1.30117	34.0	33.3	66.8	1.33093	36.5	35.8
57.1	1.27293	31.5	30.9	62,0	1.30177	34.0	33.4	66.9	1.33155	36.5	35.9
57.2	1.27351	31.5	30.9	62.1	1.30237	34.1	33.4	67.0	1.33217	36.6	35.9
57.3	1.27409	31.6	31.0	62.2	1.30297	34.1	33.5	67.1	1.33278	36.6	36.0
57.4	1.27464	31.6	31.0	62.3	1.30356	34.2	33.5	67.2	1.33340	36.7	36.0
57,5	1.27525	31.7	31.1	62.4	1.30416	34.2	33.6	67.3	1.33402	36.75	36.1
57.6	1.27583	31.7	31.1	62.5	1.30476	34.3	33.6	67.4	1.33464	36.8	36.1
57.7	1.27641	31.8	31.2	62.6	1.30536	34.3	33.7	67.5	1.33526	36.85	36.2
57.8	1.27699	31.8	31.2	62.7	1.30596	34.4	33.7	67.6	1.33588	36.9	36.2
57.9	1.27758	31 9	31.3	62.8	1.30657	34.4	33.8	67.7	1.33650	36.95	36.3
58.0	1.27816	31.9	31.3	62.9	1.30717	34.5	33.8	67.8	1.33712	37,0	36.3
58.1	1.27874	32.0	31.4	63.0	1.30777	34.5	33.9	67.9	1.33774	37.0	36.4
58.2	1.27932	32.0	31.4	63.1	1.30837	34.6	33.9	68.0	1.33836	37.1	36.4
58.3	1.27991	32.1	31.5	63.2	1.30897	34.6	34.0	68.1	1.33899	37.1	36.5
58.4	1.28049	32.15	31.5	63.3	1.30958	34.7	34.0	68.2	1.33961	37.2	36.5
58.5	1.28107	32.2	31.6	63.4	1.31018	34.7	34.1	68.3	1.34053	37.3	36.6
58.6	1.28166	32.3	31.6	63.5	1.31078	34.8	34.1	68.4	1.34085	37.3	36.6
58.7	1.28224	32.3	31.7	63.6	1.31139	34.85	34.2	68.5	1.34148	37.4	36.7
58.8	1.28283	32.4	31.7	63.7	1.31199	34.9	34.2	68.6	1.34210	37.4	36.7
58.9	1.28342	32.4	31.8	63.8	1.31260	34.95	34.3	68.7	1.34273	37.5	36.8
59.0	1.28400	32.5	31.85	63.9	1.31320	35.0	34.3	68.8	1.34335	37.5	36.8
59.1	1.28459	32.5	31.9	64.0	1.31381	35.1	34.4	68.9	1.34398	37.6	36.9
59.2	1.28518	32.6	31.95	64.1	1.31442	35.1	34.4	69.0	1.34460	37.6	36.9
59.3	1.28576	32.6	32.0	64.2	1.31502	35.2	34.5	69.1	1.34523	37.7	37.0
59.4	1.28635	32.7	32.05	64.3	1.31563	35.2	34.5	69.2	1.34585	37.7	37.0
59.5	1,28694	32.7	32.1	64.4	1.31624	35.3	34.6	69.3	1.34648	37.8	37.1
59.6	1.28753	32.8	32.15	64.5	1.31684	35.3	34.6	69.4	1.34711	37.8	37.1
59.7	1.28812	32.8	32.2	64.6	1.31745	35.4	34.7	69.5	1.34774	39.9	37.2
59.8	1.28871	32.9	32.3	64.7	1.31806	35.4	34.7	69.6	1.34836	37.9	37.2
59.9	1.28930	32.9	32.3	64.8	1.31867	35.5	34.8	69.7	1.34899	38.0	37.3
60.0	1.28989	33.0	32.4	64.9	1.31928	35.5	34.8	69.8	1.34962	38.0	37.3
60.1	1.29048	33.0	32.4	65.0	1.31989	35.6	34.9	69.9	1.35025	38.1	37.4
60.2	1.29107	33.1	32.5	65.1	1.32050	35.6	34.95	70.0	1.35088	38.1	37 4
60.3	1.29166	33.1	32.5	65.2	1.32111	35.7	35.0	70.1	1.35151	38.2	37.5
60.4	1.29225	33.2	32.6	65.3	1.32172	35.7	35.05	70.2	1.35214	38.2	37.5
60.5	1.29284	33.2	32.6	65.4	1.32233	35.8	35.1	70.3	1.35377	38.3	37.6
60.6	1.29343	33.3	32.7	65.5	1.32294	35.8	35.15	70.4	1.35450	38.3	37.6

Tabelle V (Fortsetzung).

Gewichtsproz. Zucker oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Baumé neue	Grade Baumé alte	Gewichtsproz. Zucker oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Baumé neue	Grade Baumé alte	Gewichtsproz. Zucker oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Baumé neue	Grade Baumé alte
70.5	1.35403	38.4	37.7	75.4	1.38547	40.8	40.1	80.3	1.41787	43.2	42.4
70.6	1.35466	38.4	37.7	75.5	1.38612	40.9	40.1	80.4	1.41854	43.3	42.5
70.7	1.35530	38.5	37.8	75.6	1.38677	40.9	40.2	80.5	1.41921	43.3	42.5
70.8	1.35593	38.5	37.8	75.7	1.38743	41.0	40.2	80.6	1.41989	43.4	42.6
70.9	1.35656	38.6	37.9	75.8	1.38808	41.0	40.3	80.7	1.42056	43.45	42.6
71.0	1.35720	38.6	37.9	75.9	1.38873	41.1	40.3	80.8	1.42123	43.5	42.7
71.1	1.35783	38.7	37.9	76.0	1.38939	41.1	40.4	80.9	1.42190	43.55	42.7
71.2	1.35847	38.7	38.0	76.1	1.39004	41.2	40.4	81.0	1.42258	43.6	42.8
71.3	1.35910	38.8	38.0	76.2	1.39070	41.2	40.5	81.1	1.42325	43.65	42.8
71.4	1.35974	38.8	38.1	76.3	1.39135	41.3	40.5	81.2	1.42393	43.7	42.9
71.5	1.36037	38.9	38.1	76.4	1.39201	41.3	40.6	81.3	1.42460	43.7	42.9
71.6	1.36101	38.9	38.2	76.5	1.39266	41.4	40.6	81.4	1.42528	43.8	43.0
71.7	1.36164	39.0	38.2	76.6	1.39332	41.4	40.7	81.5	1.42595	43.8	43.0
71.8	1.36228	39.0	38.3	76.7	1.39397	41.5	40.7	81.6	1.42663	43.9	43.1
71.9	1.36292	39.1	38.3	76.8	1.39463	41.5	40.8	81.7	1.42731	43.9	43.1
72.0	1.36355	39.1	38.4	76.9	1.39529	41.6	40.8	81.8	1.42798	44.0	43.2
72.1	1.36419	39.2	38.4	77.0	1.39595	41.6	40.8	81.9	1.42866	44.0	43.2
72.2	1.36483	39.2	38.5	77.1	1.39660	41.7	40.9	82.0	1.42934	44.1	43.2
72.3	1.36547	39.3	38.5	77.2	1.39726	41.7	40.9	82.1	1.43002	44.1	43.3
72.4	1.36611	39.3	38.6	77.3	1.39792	41.8	41.0	82.2	1.43070	44.2	43.3
72.5	1.36675	39.4	38.6	77.4	1.39858	41.8	41.0	82.3	1.43137	44.2	43.4
72.6	1.36739	39.4	38.7	77.5	1.39924	41.9	41.1	82.4	1.43205	44.3	43.4
72.7	1.36803	39.5	38.7	77.6	1.39990	41.9	41.1	82.5	1.43273	44.3	43.5
72.8	1.36867	39.5	38.8	77.7	1.40056	42.0	41.2	82.6	1.43341	44.4	43.5
72.9	1.36931	39.6	38.8	77.8	1.40122	42.0	41.2	82.7	1.43409	44.4	43.6
73.0	1.36995	39.6	38.9	77.9	1.40188	42.1	41.3	82.8	1.43478	44.5	43.6
73.1	1.37059	39.7	38.9	78.0	1.40254	42.1	41.3	82.9	1.43546	44.5	43.7
73.2	1.37124	39.7	39.0	78.1	1.40321	42.2	41.4	83.0	1.43614	44.6	43.7
73.3	1.37188	39.8	39.0	78.2	1.40387	42.2	41.4	83.1	1.43682	44.6	43.8
73.4	1.37252	39.8	39.1	78.3	1.40453	42.3	41.5	83.2	1.43750	44.7	43.8
73.5	1.37317	39.9	39.1	78.4	1.40520	42.3	41.5	83.3	1.43819	44.7	43.9
73.6	1.37381	39.9	39.2	78.5	1.40586	42.4	41.6	83.4	1.43887	44.8	43.9
73.7	1.37446	40.0	39.2	78.6	1.40652	42.4	41.6	83.5	1.43955	44.8	44.0
73.8	1.37510	40.0	39.3	78.7	1.40719	42.5	41.7	83.6	1.44024	44.9	44.0
73.9	1.37575	40.1	39.3	78.8	1.40785	42.5	41.7	83.7	1.44092	44.9	44.1
74.0	1.37639	40.1	39.4	78.9	1.40852	42.6	41.8	83.8	1.44161	45.0	44.1
74.1	1.37704	40.2	39.4	79.0	1.40918	42.6	41.8	83.9	1.44229	45.0	44.2
74.2	1.37768	40.2	39.5	79.1	1.40985	42.7	41.9	84.0	1.44298	45.1	44.2
74.3	1.37833	40.3	39.5	79.2	1.41052	42.7	41.9	84.1	1.44367	45.1	44.2
74.4	1.37898	40.3	39.6	79.3	1.41118	42.8	42.0	84.2	1.44435	45.15	44.3
74.5	1.37962	40.4	39.6	79.4	1.41185	42.8	42.0	84.3	1.44504	45.2	44.3
74.6	1.38027	40.4	39.7	79.5	1.41252	42.9	42.1	84.4	1.44573	45.25	44.4
74.7	1.38092	40.5	39.7	79.6	1.41318	43.9	42.1	84.5	1.44641	45.3	44.4
74.8	1.38157	40.5	39.8	79.7	1.41385	42.0	42.1	84.6	1.44710	45.35	44.5
74.9	1.38222	40.6	39.8	79.8	1.41452	43.0	42.2	84.7	1.44779	45.4	44.5
75.0	1.38287	40.6	39.9	79.9	1.41519	43.1	42.2	84.8	1.44848	45.4	44.6
75.1	1.38352	40.7	39.9	80.0	1.41586	43.1	42.3	84.9	1.44917	45.5	44.6
75.2	1.38417	40.7	40.0	80.1	1.41653	43.2	42.3	85.0	1.44986	45.5	44.7
75.3	1.38482	40.8	40.0	80.2	1.41720	43.2	42.4	85.1	1.45055	45.6	44.7

Tabelle V (Fortsetzung).

Gewichtsproz. Zucker oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Baumé		Gewichtsproz. Zucker oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Baumé		Gewichtsproz. Zucker oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Baumé	
		neue	alte			neue	alte			neue	alte
85.2	1.45124	45.6	44.8	88.5	1.47426	47.2	46.3	91.8	1.49771	48.8	47.8
85.3	1.45193	45.7	44.8	88.6	1.47496	47.3	46.4	91.9	1.49843	48.9	47.9
85.4	1.45262	45.7	44.9	88.7	1.47567	47.3	46.4	92.0	1.49915	48.9	47.9
85.5	1.45331	45.8	44.9	88.8	1.47637	47.4	46.5	92.1	1.49987	49.0	48.0
85.6	1.45401	45.8	45.0	88.9	1.47708	47.4	46.5	92.2	1.50058	49.0	48.0
85.7	1.45470	45.9	45.0	89.0	1.47778	47.45	46.5	92.3	1.50130	49.05	48.1
85.8	1.45539	45.9	45.0	89.1	1.40849	47.5	46.6	92.4	1.50202	49.1	48.1
85.9	1.45609	46.0	45.1	89.2	1.47920	47.55	46.6	92.5	1.50274	49.15	48.2
86.0	1.45678	46.0	45.1	89.3	1.47991	47.6	46.7	92.6	1.50346	49.2	48.2
86.1	1.45748	46.1	45.2	89.4	1.48061	47.6	46.7	92.7	1.50419	49.2	48.3
86.2	1.45817	46.1	45.2	89.5	1.48132	47.7	46.8	92.8	1.50491	49.3	48.3
86.3	1.45887	46.2	45.3	89.6	1.48203	47.7	46.8	92.9	1.50563	49.3	48.3
86.4	1.45956	46.2	45.3	89.7	1.48274	47.8	46.9	93.0	1.50635	49.4	48.4
86.5	1.46026	46.3	45.5	89.9	1.48345	47.8	46.9	93.1	1.50707	49.4	48.4
86.6	1.46095	46.3	45.4	89.9	1.48416	47.9	47.0	93.2	1.50779	49.5	48.5
86.7	1.46165	46.35	45.5	90.0	1.48486	47.9	47.0	93.3	1.50852	49.5	48.5
86.8	1.46235	46.4	45.5	90.1	1.48558	48.0	47.1	93.4	1.50924	49.6	48.6
86.9	1.46304	46.45	45.6	90.2	1.48629	48.0	47.1	93.5	1.50996	49.6	48.6
87.0	1.46374	46.5	45.6	90.3	1.48700	48.1	47.2	93.6	1.51069	49.6	48.7
87.1	1.46444	46.55	45.7	90.4	1.48771	48.1	47.2	93.7	1.51141	49.7	48.7
87.2	1.46514	46.6	45.7	90.5	1.48842	48.2	47.2	93.8	1.51214	49.7	48.8
87.3	1.46584	46.65	45.8	90.6	1.48913	48.2	47.3	93.9	1.51286	49.8	48.8
87.4	1.46654	46.7	45.8	90.7	1.48985	48.3	47.3	94.0	1.51359	49.8	48.8
87.5	1.46724	46.7	45.8	90.8	1.49056	48.35	47.4	94.1	1.51431	49.85	48.9
87.6	1.46794	46.8	45.9	90.9	1.49127	48.4	47.4	94.2	1.51504	49.9	48.9
87.7	1.46864	46.8	45.9	91.0	1.49199	48.45	47.5	94.3	1.51577	49.9	49.0
87.8	1.46934	46.9	46.0	91.1	1.49270	48.5	47.5	94.4	1.51649	50.0	49.0
87.9	1.47004	46.9	46.0	91.2	1.49342	48.5	47.6	94.5	1.51722	50.0	49.1
88.0	1.47074	47.0	46.1	91.3	1.49413	48.6	47.6	94.6	1.51795	50.1	49.1
88.1	1.47145	47.0	46.1	91.4	1.49485	48.6	47.7	94.7	1.51868	50.1	49.2
88.2	1.47215	47 1	46.2	91.5	1.49556	48.7	47.7	94.8	1.51941	50.2	49.2
88.3	1.47285	47.1	46.2	91.6	1.49628	48.7	47.8	94.9	1.52014	50.2	49.3
88.4	1.47356	47.2	46.3	91.7	1.49700	48.8	47.8	95.0	1.52087	50 3	49.3

Gelangen Zuckerlösungen bei anderer als der Normaltemperatur zur Untersuchung, wie dies in der Praxis (zwecks Ersparung des langwierigen Abkühlens auf 20⁰ oder 17,5⁰) sehr oft der Fall ist, so sind die Veränderungen des Volumens in Berücksichtigung zu ziehen. Auch diese Aufgabe haben Plato und seine Mitarbeiter auf das gründlichste und mit äußerster Genauigkeit gelöst (a. a. O.), und die von ihnen aufgestellte Haupttabelle[1]) läßt unmittelbar die auf Wasser von 15⁰ C bezogenen Dichten der Zuckerlösungen von 0,1—70 % Gehalt bei Temperaturen von 0—60⁰ C ersehen. Aber auch diese Tafel steht bisher in

[1]) Vereinszeitschr. **1900**, S. 1110; **1903**, S. 526; siehe Lippmann, Chemie der Zuckerarten, **1904**, S. 1077 ff.

den Fabriklaboratorien nicht in Gebrauch, vielmehr korrigiert man die Angaben des Saccharometers entweder gemäß Scheiblers Tabellen („Die Gehaltsermittlung der Zuckerlösungen durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes derselben", Berlin 1891) oder, da diese ursprünglich eine Normaltemperatur von nur 15° C voraussetzen, meist nach der Stammer-Sachsschen Tabelle VI; diese bezieht sich auf die Temperatur t = 17,5°, doch hat sie Sachs neuerdings auch für t = 20° umgerechnet[1]).

Tabelle VI.

Umrechnungstabelle der Saccharometerangaben bei verschiedenen Temperaturen auf solche bei 17.5° C. (Von Sachs.)

Temp. nach Celsius	Grade Brix der Lösung												
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60	70	75
	Der abgelesene Betrag ist zu verkleinern um:												
0°	0.27	0.30	0.41	0.52	0.62	0.72	0.82	0,92	0.98	1.11	1.22	1.25	1.29
5	0.23	0.30	0.37	0.44	0.52	0.59	0.65	0.72	0.75	0.80	0.88	0.91	0.94
10	0.20	0.26	0.29	0.33	0.36	0.39	0.42	0.45	0.48	0.50	0.54	0.58	0.61
11	0.18	0.23	0.26	0.28	0.31	0.34	0.36	0.39	0.41	0.43	0.47	0.50	0.53
12	0.16	0.20	0.22	0.24	0.26	0.29	0.31	0.33	0.34	0.36	0.40	0.42	0.46
13	0.14	0.18	0.19	0.21	0.22	0.24	0.26	0.27	0.28	0.29	0.33	0.35	0.39
14	0.12	0.15	0.16	0.17	0.18	0.19	0.21	0.22	0.22	0.23	0.26	0.28	0.32
15	0.09	0.11	0.12	0.14	0.14	0.15	0.16	0.17	0.16	0.17	0.19	0.21	0.25
16	0.06	0.07	0.08	0.09	0.10	0.10	0.11	0.12	0.12	0.12	0.14	0.16	0.18
17	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.05	0.06
	Der abgelesene Betrag ist zu vergrößern um:												
18	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02
19	0.06	0.08	0.08	0.09	0.09	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.08	0.06
20	0.11	0.14	0.15	0.17	0 17	0.18	0.18	0.18	0.19	0.19	0.18	0.15	0.11
21	0.16	0.20	0.22	0.24	0.24	0.25	0.25	0.25	0.26	0.26	0.25	0.22	0.18
22	0.21	0.26	0.29	0.31	0.31	0.32	0.32	0.32	0.33	0.34	0.32	0.29	0.25
23	0.27	0.32	0.35	0.37	0.38	0.39	0.39	0.39	0.40	0.42	0.39	0.36	0.33
24	0.32	0.38	0.41	0.43	0.44	0.46	0.46	0.47	0.47	0.50	0.46	0.43	0.40
25	0.37	0 44	0.47	0.49	0.51	0.53	0.54	0.55	0.55	0.58	0.54	0.51	0.48
26	0.43	0.50	0.54	0.56	0.58	0.60	0.61	0.62	0.62	0.66	0.62	0.58	0.55
27	0.49	0.57	0.61	0.63	0.65	0.68	0.68	0.69	0.70	0.74	0.70	0.65	0.62
28	0.56	0.64	0.68	0.70	0.72	0.76	0.76	0.78	0.78	0.82	0.78	0.72	0.70
29	0.63	0.71	0.75	0.78	0.79	0.84	0.84	0.86	0.86	0.90	0.86	0.80	0.78
30	0.70	0.78	0.82	0.87	0.87	0 92	0.92	0.94	0.94	0 98	0.94	0.88	0.86
35	1.10	1.17	1.22	1.24	1.30	1.32	1.33	1.35	1.36	1.39	1.34	1.27	1.25
40	1.50	1.61	1.67	1.71	1.73	1.79	1.79	1.80	1.82	1.83	1.78	1.69	1.65
50	—	2.65	2.71	2.74	2.78	2.80	2.80	2.80	2.80	2.79	2.70	2.56	2.51
60	—	3.87	3.88	3.88	3.88	3.88	3.88	3.88	3.90	3.82	3.70	3.43	3.41
70	—	5.17	5.18	5.20	5.14	5.13	5.10	5.08	5.06	4.90	4.72	4.47	4.35
80	—	—	6.62	6.59	6.54	6.46	6.38	6.30	6.26	6.06	5.82	5.50	5.33
90	—	—	8.26	8.16	8.06	7.97	7.83	7.71	7.58	7.30	6.96	6.58	6.37
100	—	—	10.01	9.87	9.72	9.56	9.39	9.21	9.03	8.64	8.22	7.76	7.42

[1]) Lippmann, Chemie der Zuckerarten, **1904**, S. 1075; vgl. die Umrechnungstafel für bei 0—80° abgelesenen Grade Balling (Brix) auf solche für $\frac{20^0}{4}$ C in der „Anweisung" (Berlin 1910), S. 25.

Der Gebrauch auch dieser Tabelle wird jedoch durch Anwendung der Volquartzschen Spindel mit Korrektionsskala[1]) entbehrlich gemacht. Hier ist die Anordnung in der Weise getroffen, daß der Quecksilberfaden des Korrektionsthermometers der Spindel nicht die Temperaturgrade selbst angibt, die bei den meisten Betriebsuntersuchungen ohne Interesse sind, sondern gleich die ihnen entsprechenden Korrektionsgrade, um die also die Anzeige der Spindel zur Rückführung auf die Normaldichte vermehrt oder vermindert werden muß. Ähnliche Zwecke verfolgt die Spindel mit beweglicher Skala von Vosátka[2]).

Eine sehr genaue Methode zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Zuckerlösungen, die namentlich mit Vorteil anzuwenden ist, wenn nur geringe Mengen Material zur Verfügung stehen, beruht auf dem Gebrauche von Pyknometern; sie setzt jedoch das genaue Innehalten einer bestimmten Temperatur sowie sehr sorgfältige Wägungen voraus und bietet deshalb, besonders für Massenanalysen, mancherlei Schwierigkeiten. Im allgemeinen bedient man sich eines tarierten 50-ccm-Kölbchens, das mit der zu untersuchenden Flüssigkeit genau bis zur Marke gefüllt wird (Temp. 17,5° oder 20° C); das Gewicht der Flüssigkeit in Gramm, durch 50 dividiert, ergibt dann unmittelbar deren spezifisches Gewicht. Für sehr genaue Bestimmungen und besondere Fälle, z. B. für die Untersuchung des spezifischen Gewichtes von Melassen, dienen Pyknometer anderer Art, die an betreffender Stelle beschrieben werden sollen.

Über die Anwendung der allbekannten Mohr-Westphalschen Wage in ihren verschiedenen Formen auf die Analyse von Zuckerlösungen ist Besonderes nicht zu erwähnen.

B. Die Bestimmung des Zuckergehaltes.

1. Gewichtsmethode. Man wägt 26 g des (wenn erforderlich, mit Essigsäure neutralisierten) Saftes in der Tarierschale, spült verlustlos in ein 100-ccm-Kölbchen und fügt Bleiessig[3]) hinzu. Dieser Zusatz von Bleiessig bezweckt nicht nur eine Klärung der Lösung, sondern auch eine Ausfällung optisch aktiver Nichtzuckerstoffe[4]). Im allgemeinen ist der Zusatz dieses Klärmittels so zu bemessen, daß kein merklicher Überschuß vorhanden bleibt; sobald also eine Probe der betreffenden Lösung mit einem weiteren Tropfen Bleiessig keine Fällung mehr ergibt, ist genügend Bleiessig zugesetzt worden; häufig kann schon der Eintritt schwach alkalischer Reaktion als Kennzeichen hierfür dienen. Nach Zusatz des Bleiessigs füllt man bis zur Marke auf, mischt, filtriert[5]) und polarisiert.

---

[1]) Vereinszeitschr. 1896, 392.

[2]) Zeitschr. f. Zuckerindustrie in Böhmen 27, 689; 1903.

[3]) Zubereitung, wie oben angegeben.

[4]) Vgl. Claassen, Vereinszeitschr. 1890, 380 u. 385.

[5]) Bei Rübensäften u. dgl. läßt man die durchgemischte Flüssigkeit 10—15 Minuten stehen, ehe man filtriert.

2. Maßmethode. 100 ccm Saft werden in einem Kölbchen, an dessen Hals sich eine Marke für 100 ccm und eine solche für 110 ccm befindet, genau bis zur zweiten Marke mit Bleiessig versetzt, worauf man durchschüttelt und filtriert[1]). Die bei der Polarisation des Filtrates im 200-mm-Rohr gefundene Zahl muß um $^1/_{10}$ vergrößert und mit 0,26 multipliziert werden. Man erhält so Volumprozente Zucker, deren Betrag, durch das spezifische Gewicht dividiert, die Gewichtsprozente Zucker ergibt.

Für den Fabrikbetrieb hat Schmitz[2]) besondere Hilfstabellen berechnet, aus denen, unter gleichzeitiger Hinzuziehung der bezüglichen spezifischen Gewichte, der Zuckergehalt ohne weiteres in Gewichtsprozenten ersehen werden kann.

Seine Tabelle VII gilt für die Maßmethode, unter Berücksichtigung der Klärung mit $^1/_{10}$ Volumen Bleiessig und des für verschiedene Konzentrationen verschiedenen optischen Drehungsvermögens des Rohrzuckers.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes läßt sich mit der Zuckerbestimmung nach der Maßmethode am einfachsten vereinigen, indem man das Kölbchen vor und nach dem Füllen mit 100 ccm Saft genau wägt.

Österreichische Fabriken bedienen sich häufig einer von Neumann[3]) aufgestellten kurzen Tabelle VIII, aus der die Zuckermengen zu ersehen sind, die den abgelesenen Polarisationsgraden entsprechen; als durchschnittliche Saftreinheit (s. hierüber weiter unten) ist 90 zugrunde gelegt, welche Zahl den heutigen Verhältnissen besser entspricht als die Ziffer 83 von Schmitz; die Ermittelung des spezifischen Gewichtes ist nicht erforderlich. Die Ergebnisse fallen meist um 0,1 % (und auch darüber) höher aus als die nach Schmitz und besitzen ausreichende Genauigkeit.

C. Die Bestimmung des Wasser- und Nichtzuckergehaltes; Reinheitsquotient.

Die Brixsche Spindel gibt, wie schon erwähnt, nur die „scheinbare“ Trockensubstanz an. Zur Ermittelung der „wirklichen“ Trockensubstanz ist es erforderlich, den Gehalt des Saftes an Wasser direkt zu bestimmen.

Handelt es sich um Diffusionssaft u. dgl., so mischt man nach Claassen[4]) 12—15 g in einer Glasschale mit 80 g Sand gründlich durch, trocknet bei 70° zwei Stunden vor und vollendet die Trocknung in der Luftleere bei 103—105°, was 5—6 Stunden in Anspruch zu nehmen

---

[1]) Bei Rübensäften u. dgl. läßt man die durchgemischte Flüssigkeit 10—15 Minuten stehen, ehe man filtriert.

[2]) Vereinszeitschr. 1880, 899.

[3]) Zeitschr. f. Zuckerindustrie in Böhmen 28, 165; 1903

[4]) Vereinszeitschr. 60, 323; 1910.

Tabelle

Tafel von

für das Soleil-Scheiblersche Polarisations-Instrument für beobachtete Dichtigkeiten

Mit $^1/_{10}$ Bleiessig-Zusatz [1]).

Proz. Brix von 0.5 bis 12.0	
Zehntel Grade	Proz. Zucker
0.1°	0.03
0.2	0.06
0.3	0.08
0.4	0.11
0.5	0.14
0.6	0.17
0.7	0.19
0.8	0.22
0.9	0.25

Grade am Polarimeter	Prozente Brix und entsprechendes spez. Gewicht									
	0.5 1.0019	1.0 1.0039	1.5 1.0058	2.0 1.0078	2.5 1.0098	3.0 1.0117	3.5 1.0137	4.0 1.0157	4.5 1.0177	5.0 1.0197
1°	0.29	0.29	0.29	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28
2		0.57	0.57	0.57	0.57	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56
3		0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.84	0.84	0.84
4			1.14	1.13	1.13	1.13	1.13	1.13	1.12	1.12
5			1.42	1.42	1.41	1.41	1.41	1.41	1.40	1.40
6				1.70	1.70	1.69	1.69	1.69	1.68	1.68
7				1.98	1.98	1.98	1.97	1.97	1.96	1.96
8					2.26	2.26	2.26	2.25	2.25	2.24
9						2.54	2.54	2.53	2.53	2.52
10						2.82	2.82	2.81	2.81	2.80
11							3.10	3.09	3.09	3.08
12							3.38	3.38	3.37	3.36
13								3.66	3.65	3.64
14								3.94	3.93	3.92
15									4.21	4.20
16									4.49	4.48
17										4.77
18										
19										
20										
21										
22										
23										
24										
25										
26										
27										
28										
29										
30										
31										
32										
33										
34										
35										
36										
37										
38										
39										

Proz. Brix von 6.0 bis 12.0	
Zehntel Grade	Proz. Zucker
0.1°	0.03
0.2	0.06
0.3	0.08
0.4	0.11
0.5	0.14
0.6	0.17
0.7	0.19
0.8	0.22
0.9	0.25

[1]) Vereinszeitschr. **1880**, 899 und 900.

II.

I. Schmitz,

nd mit Berücksichtigung des veränderlichen spez. Drehungsvermögens des Zuckers.

Mit $^{1}/_{10}$ Bleiessig-Zusatz.

Prozente Brix und entsprechendes spez. Gewicht										Grade am Polarimeter	Proz. Brix von 12.5 bis 20.0	
5	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0	9.5	10.0		Zehntel Grade	Proz. Zucker
)217	1.0237	1.0258	1.0278	1.0298	1.0319	1.0339	1.0360	1.0381	1.0401			
.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	1°	0.1°	0.03
.56	0.56	0.56	0.56	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	2	0.2	0.05
.84	0.84	0.84	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.82	3	0.3	0.08
.12	1.12	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.10	1.10	1.10	4	0.4	0.11
.40	1.40	1.39	1.39	1.39	1.38	1.38	1.38	1.38	1.37	5	0.5	0.13
.68	1.67	1.67	1.67	1.66	1.66	1.66	1.66	1.65	1.65	6	0.6	0.16
.96	1.95	1.95	1.95	1.94	1.94	1.93	1.93	1.93	1.92	7	0.7	0.19
.24	2.23	2.23	2.22	2.22	2.22	2.21	2.21	2.20	2.20	8	0.8	0.21
.52	2.51	2.51	2.50	2.50	2.49	2.49	2.48	2.48	2.47	9	0.9	0.24
.80	2.79	2.79	2.78	2.78	2.77	2.76	2.76	2.75	2.75	10		
.08	3.07	3.06	3.06	3.05	3.05	3.04	3.03	3.03	3.02	11		
.36	3.35	3.34	3.34	3.33	3.32	3.32	3.31	3.30	3.30	12		
.64	3.63	3.62	3.61	3.61	3.60	3.59	3.59	3.58	3.57	13		
.92	3.91	3.90	3.89	3.88	3.88	3.87	3.86	3.85	3.85	14		
.19	4.19	4.18	4.17	4.16	4.15	4.15	4.14	4.13	4.12	15		
.47	4.47	4.46	4.45	4.44	4.43	4.42	4.41	4.40	4.40	16		
.76	4.75	4.74	4.73	4.72	4.71	4.70	4.69	4.68	4.67	17	Proz. Brix von 12.5 bis 20.0	
.03	5.02	5.01	5.00	4.99	4.99	4.97	4.97	4.96	4.95	18		
.32	5.31	5.29	5.28	5.27	5.26	5.25	5.24	5.23	5.22	19	Zehntel Grade	Proz. Zucker
	5.58	5.57	5.56	5.55	5.54	5.53	5.52	5.51	5.50	20		
	5.86	5.85	5.84	5.83	5.82	5.81	5.79	5.78	5.77	21	0.1°	0.03
		6.13	6.12	6.11	6.09	6.08	6.07	6.06	6.05	22	0.2	0.05
		6.41	6.40	6.38	6.37	6.36	6.33	6.35	6.32	23	0.3	0.08
			6.67	6.66	6.65	6.64	6.62	6.61	6.60	24	0.4	0.11
				6.94	6.93	6.91	6.90	6.89	6.87	25	0.5	0.13
				7.22	7.20	7.19	7.17	7.16	7.15	26	0.6	0.16
					7.48	7.46	7.45	7.44	7.42	27	0.7	0.18
					7.76	7.74	7.73	7.71	7.70	28	0.8	0.21
						8.02	8.00	7.99	7.97	29	0.9	0.23
							8.28	8.26	8.25	30		
							8.55	8.54	8.52	31		
							9.83	8.81	8.80	32		
								9.09	9.07	33		
									9.35	34		
									9.62	35		
										36		
										37		
										39		
										39		

Tabelle VII

Mit $^{1}/_{10}$ Bleiessig-Zusatz.

Proz. Brix von 0.5 bis 12.0		Grade am Polarimeter	Prozente Brix und entsprechendes spez. Gewicht									
Zehntel Grade	Proz. Zucker		10.5 1.0422	11.0 1.0443	11.5 1.0464	12.0 1.0485	12.5 1.0506	13.0 1.0528	13.5 1.0549	14.0 1.0570	14.5 1.0592	15.0 1.0613
0.1°	0.03	1°	0.28	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
0.2	0.06	2	0.55	0.55	0.55	0.55	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54
0.3	0.08	3	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.81	0.81	0.81	0.81	0.81
0.4	0.11	4	1.10	1.10	1.09	1.09	1.09	1.09	1.08	1.08	1.08	1.08
0.5	0.14	5	1.37	1.37	1.36	1.36	1.36	1.36	1.35	1.35	1.35	1.35
0.6	0.17	6	1.64	1.64	1 64	1.64	1.63	1.63	1.62	1.62	1.62	1.62
0.7	0.19	7	1.92	1.91	1.91	1.91	1.90	1.90	1.89	1.89	1.89	1.88
0.8	0.22	8	2.19	2.19	2.18	2.18	2.18	2.17	2.17	2.16	2.16	2.15
0.9	0.25	9	2.47	2.46	2.46	2.45	2.45	2.44	2.44	2.43	2.43	2.42
		10	2.74	2.74	2.73	2.73	2.72	2.71	2.71	2.70	2.70	2.69
		11	3.02	3.01	3.00	3.00	2.99	2.99	2.98	2.97	2.97	2.96
		12	3.29	3.28	3.28	3.27	3.26	3.26	3.25	3.24	3.24	3.23
		13	3.56	3.56	3.55	3.54	3.54	3.53	3.52	3.51	3.51	3.50
		14	3.84	3.83	3.82	3.82	3.81	3.80	3.79	3.78	3.78	3.77
		15	4.11	4.11	4.10	4.09	4.08	4.07	4.06	4.06	4.05	4.04
Proz. Brix von 6.0 bis 12.0		16	4.39	4.38	4.37	4.36	4.35	4.34	4.33	4.33	4.32	4.31
		17	4.66	4.65	4.64	4.63	4.62	4.62	4.61	4.60	4.59	4.58
Zehntel Grade	Proz. Zucker	18	4.93	4.93	4.91	4.91	4.90	4.89	4.88	4.87	4.86	4.85
		19	5.21	5.20	5.19	5.18	5.17	5.16	5.15	5.14	5.13	5.12
		20	5.49	5.47	5.46	5.45	5.44	5.43	5.42	5.41	5.40	5.39
0.1°	0.03	21	5.76	5.75	5.74	5.73	5.71	5.70	5.69	5.68	5.67	5.66
0.2	0.06	22	6.03	6.02	6.01	6.00	5.99	5.97	5.96	5.95	5.94	5.93
0.3	0.08	23	6.31	6.30	6.28	6.27	6.26	6.24	6.23	6.22	6.21	6.20
0.4	0.11	24	6.58	6.57	6.56	6.54	6.53	6.52	6.50	6.49	6.48	6.46
0.5	0.14	25	6.86	6.84	6.83	6.82	6.80	6.79	6.78	6.76	6.75	6.73
0.6	0.17	26	7.13	7.12	7.10	7.09	7.07	7.06	7.05	7.03	7.02	7.00
0.7	0.19	27	7.41	7.39	7.38	7.36	7.35	7.33	7.32	7.30	7.29	7.27
0.8	0.22	28	7.68	7.66	7.65	7.63	7.62	7.60	7.59	7.57	7.56	7.54
0.9	0.25	29	7.96	7.94	7.92	7.91	7.89	7.87	7.86	7.84	7.83	7.81
		30	8.23	8.21	8.20	8.18	8.16	8.15	8.13	8.11	8.10	8.08
		31	8.50	8.49	8.47	8.45	8.44	8.42	8.40	8.39	8.37	8.35
		32	8.78	8.76	8.74	8.73	8.71	8.69	8.67	8.66	8.64	8.62
		33	9.05	9.03	9.02	9.00	8.98	8.96	8.94	8.93	8.91	8.89
		34	9.33	9.31	9.29	9.27	9.25	9.23	9.22	9.20	9.18	9.16
		35	9.60	9.58	9.56	9.54	9.53	9.51	9.49	9.47	9.45	9.43
		36	9.88	9.86	9.84	9.82	9.80	9.78	9.76	9.74	9.72	9.70
		37	10.15	10.13	10.11	10.09	10.07	10.05	10.03	10.01	9.99	9.97
		38		10.40	10.38	10.36	10.34	10.32	10.30	10.28	10.26	10.24
		39		10.68	10.66	10.64	10.61	10.59	10.57	10.55	10.53	10.51

(Fortsetzung).

Mit $^{1}/_{10}$ Bleiessig-Zusatz.

Prozente Brix und entsprechendes spez. Gewicht										Grade am Polarimeter
15.5	16.0	16.5	17.0	17.5	18.0	18.5	19.0	19.5	20.0	
1.0635	1.0657	1.0678	1.0700	1.0722	1.0744	1.0766	1.0788	1.0811	1.0833	
0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.26	1°
0.54	0.54	0.54	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	2
0.81	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.79	0.79	0.79	3
1 08	1.07	1.07	1.07	1.07	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06	4
1.34	1.34	1.34	1.34	1.33	1.33	1.33	1.32	1.32	1.32	5
1.61	1.61	1.61	1.60	1.60	1.60	1.59	1.59	1.59	1.58	6
1.88	1.88	1.87	1.87	1.86	1.86	1.86	1.85	1.85	1.85	7
2.15	2.15	2.14	2.14	2.13	2.13	2.12	2.12	2.12	2.11	8
2.42	2.41	2.41	2.40	2.40	2.39	2.39	2.38	2.38	2.37	9
2.69	2.68	2.68	2.67	2.67	2.66	2.65	2.65	2.64	2.64	10
2.95	2.95	2.94	2.94	2.93	2.92	2.92	2.91	2.91	2.90	11
3.22	3.22	3.21	3.20	3.20	3.19	3.18	3.18	3.17	3.17	12
3.49	3.49	3.48	3.47	3.46	3.46	3.45	3.44	3.44	3.43	13
3.76	3.75	3.75	3.74	3.73	3.72	3.72	3.71	3.70	3.69	14
4.03	4.02	4.02	4.01	4.00	3.99	3.98	3.97	3.97	3.96	15
4.30	4.29	4.28	4.27	4.26	4.26	4.25	4.24	4.23	4.22	16
4.57	4.56	4.55	4.54	4.53	4.52	4.51	4.50	4.49	4.48	17
4.84	4.83	4.82	4.81	4.80	4.79	4.78	4.77	4.76	4.75	18
5.11	5.10	5.09	5.08	5.06	5.05	5.04	5.03	5.02	5.01	19
5.38	5.36	5.35	5.34	5.33	5.32	5.31	5.30	5.29	5.28	20
5.65	5 63	5.62	5.61	5.60	5.59	5.58	5.56	5.55	5.54	21
5.91	5.90	5.89	5.88	5.87	5.85	5.84	5.83	5.82	5.80	22
6.18	6.17	6.16	6.14	6.13	6.12	6.11	6.09	6.08	6.07	23
6.45	6.44	6.43	6.41	6.40	6.39	6.37	6.36	6.35	6.33	24
6.72	6.71	6.69	6.68	6.67	6.65	6.64	6.63	6.61	6.60	25
6.69	6.97	6.96	6.95	6.93	6.92	6.90	6.89	6.88	6.86	26
7.26	7.24	7.23	7.21	7.20	7.18	7.17	7.15	7.14	7.13	27
7.53	7.51	7.50	7.48	7.47	7.45	7.44	7.42	7.40	7.39	28
7.80	7.78	7.77	7.75	7.73	7.72	7.70	7.68	7.67	7.65	29
8.06	8.05	8.03	8.02	8.00	7.98	7.97	7.95	7.93	7.92	30
8.33	8.32	8.30	8.28	8.27	8.25	8.23	8.21	8.20	8.18	31
8.60	8 58	8.57	8.55	8.53	8.51	8.50	8.48	8.46	8.45	32
8.87	8.85	8.84	8.82	8.80	8.78	8.76	8.75	8.73	8.71	33
9.14	9.12	9.10	9.09	9.07	9.05	9.03	9.01	8.99	8.97	34
9.41	9.39	9.37	9.35	9.34	9.31	9.30	9.28	9.26	9.24	35
9.68	9.66	9.64	9.62	9.60	9.58	9.56	9.54	9.52	9.50	36
9.95	9.93	9.91	9.89	9.87	9.85	9.83	9.81	9.79	9.77	37
0.22	10.20	10.18	10.15	10.13	10.11	10.09	10.07	10.05	10.03	38
0.49	10.46	10.44	10.42	10.40	10.38	10.36	10.34	10.32	10.29	39

Proz. Brix von 12.5 bis 20.0	
Zehntel Grade	Proz. Zucker
0.1°	0.03
0.2	0.05
0.3	0.08
0.4	0.11
0.5	0.13
0.6	0.16
0.7	0.19
0.8	0.21
0.9	0.24

Proz. Brix von 12.5 bis 20.0	
Zehntel Grade	Proz. Zucker
0.1°	0.03
0.2	0.05
0.3	0.08
0.4	0.11
0.5	0.13
0.6	0.16
0.7	0.18
0.8	0.21
0.9	0.23

Tabelle VII

Mit $^1/_{10}$ Vol. Bleiessig-Zusatz.

Proz. Brix von 11.5 bis 22.5		Grade am Polarimeter	Prozente Brix und entsprechendes spez. Gewicht												
Zehntel Grade	Proz. Zucker		11.5 1.0464	12.0 1.0485	12.5 1.0506	13.0 1.0528	13.5 1.0549	14.0 1.0570	14.5 1.0592	15.0 1.0613	15.5 1.0635	16.0 1.0657	16.5 1.0678	17.0 1.0700	17.5 1.0722
		40°	10.93	10.91	10.89	10.86	10.84	10.82	10.80	10.78	10.76	10.73	10.71	10.69	10.67
0.1°	0.03	41		11.18	11.16	11.14	11.12	11.09	11.07	11.05	11.03	11.00	10.98	10.96	10.94
0.2	0.05	42		11.46	11.43	11.41	11.39	11.36	11.34	11.32	11.29	11.27	11.25	11.23	11.20
0.3	0.08	43			11.71	11.68	11.66	11.64	11.61	11.59	11.56	11.54	11.52	11.49	11.47
0.4	0.11	44			11.98	11.95	11.93	11.91	11.88	11.86	11.83	11.81	11.79	11.76	11.74
0.5	0.13	45			12.25	12.23	12.20	12.18	12.15	12.13	12.10	12.08	12.05	12.03	12.01
0.6	0.16	46				12.50	12.47	12.45	12.42	12.40	12.37	12.35	12.32	12.30	12.27
0.7	0.19	47					12.74	12.72	12.69	12.67	12.64	12.61	12.59	12.56	12.54
0.8	0.21	48					13.02	12.99	12.97	12.94	12.91	12.88	12.86	12.83	12.81
0.9	0.24	49						13.26	13.23	13.21	13.18	13.15	13.13	13.10	13.07
		50							13.50	13.48	13.45	13.42	13.40	13.37	13.34
		51							13.78	13.75	13.72	13.69	13.66	13.64	13.61
		52								14.02	13.99	13.96	13.93	13.90	13.88
		53								14.29	14.26	14.23	14.20	14.17	14.14
		54									14.53	14.50	14.47	14.44	14.41
Proz. Brix von 17.0 bis 23.0		55									14.80	14.77	14.74	14.71	14.68
		56										15.03	15.00	14.97	14.94
Zehntel Grade	Proz. Zucker	57										15.30	15.27	15.24	15.21
		58										15.57	15.54	15.51	15.48
		59											15.81	15.78	15.75
		60												16.05	16.01
0.1°	0.03	61												16.31	16.28
0.2	0.05	62													16.55
0.3	0.08	63													16.82
0.4	0.11	64													
0.5	0.13	65													
0.6	0.16	66													
0.7	0.18	67													
0.8	0.21	68													
0.9	0.24	69													
		70													
		71													
		72													
		73													
		74													
		75													
		76													
		77													
		78													
		79													
		80													

(Fortsetzung).

Mit $^{1}/_{10}$ Vol. Bleiessig-Zusatz.

Prozente Brix und entsprechendes spez. Gewicht													Grade am Polarimeter
8.0	18.5	19.0	19.5	20.0	20.5	21.0	21.5	22.0	22.5	23.0	23.5	24.0	
.744	1.0766	1.0788	1.0811	1.0833	1.0855	1.0878	1.0900	1.0923	1.0946	1.0969	1.0992	1.1015	
).64	10.62	10.60	10.58	10.56	10.54	10.52	10.49	10.47	10.45	10.43	10.41	10.38	40°
).91	10.89	10.87	10.85	10.82	10.80	10.78	10.76	10.74	10.71	10.69	10.67	10.65	41
l.18	11.16	11.13	11.11	11.09	11.07	11.04	11.02	11.00	10.97	10.95	10.93	10.90	42
.45	11.42	11.40	11.38	11.35	11.33	11.31	11.28	11.26	11.24	11.21	11.19	11.17	43
..71	11.69	11.66	11.64	11.62	11.59	11.57	11.55	11.52	11.50	11.47	11.45	11.42	44
.98	11.96	11.93	11.91	11.88	11.86	11.83	11.81	11.78	11.76	11.73	11.71	11.69	45
.25	12.22	12.20	12.17	12.15	12.12	12.09	12.07	12.05	12.02	12.00	11.97	11.94	46
.51	12.49	12.46	12.44	12.41	12.39	12.36	12.33	12.31	12.28	12.26	12.23	12.21	47
.78	12.75	12.73	12.70	12.67	12.65	12.62	12.60	12.57	12.54	12.52	12.49	12.47	48
.05	13.02	12.99	12.97	12.94	12.91	12.88	12.86	12.83	12.81	12.78	12.75	12.73	49
.31	13.29	13.26	13.23	13.20	13.18	13.15	13.12	13.09	13.07	13.04	13.01	12.99	50
.58	13.55	13.52	13.50	13.47	13.44	13.41	13.39	13.36	13.33	13.30	13.27	13.25	51
.85	13.82	13.79	13.76	13.73	13.70	13.68	13.65	13.62	13.59	13.56	13.53	13.51	52
.11	14.08	14.05	14.03	14.00	13.97	13.94	13.91	13.88	13.85	13.82	13.79	13.77	53
.38	14.35	14.32	14.29	14.26	14.23	14.20	14.17	14.14	14.11	14.08	14.04	14.02	54
.65	14.62	14.59	14.56	14.53	14.50	14.47	14.44	14.41	14.38	14.35	14.32	14.29	55
.91	14.88	14.85	14.82	14.79	14.76	14.73	14.70	14.67	14.64	14.61	14.58	14.55	56
.18	15.15	15.12	15.09	15.06	15.02	14.99	14.96	14.93	14.90	14.97	14.84	14.81	57
.45	15.42	.1538	15.35	15.32	15.29	15.26	15.23	15.19	15.16	15.13	15.10	15.07	58
.71	15.68	15.65	15.62	15.58	15.55	15.52	15.49	15.46	15.42	15.39	15.36	15.33	59
.98	15.95	15.92	15.88	15.85	15.82	15.78	15.75	15.72	15.69	15.65	15.62	15.59	60
.25	16.21	16.18	16.15	16.11	16.08	16.05	16.01	15.98	15.95	15.91	15.88	15.85	61
.52	16.48	16.45	16.41	16.38	16.35	16.31	16.28	16.24	16.21	16.18	16.14	16.11	62
.78	16.75	16.71	16.68	16.64	16.61	16.57	16.54	16.51	16.47	16.44	16.40	16.37	63
.05	17.01	16.98	16.94	16.91	16.87	16.84	16.80	16.77	16.73	16.70	16.66	16.63	64
.32	17.28	17.24	17.21	17.17	17.14	17.10	17.07	17.03	17.00	16.96	16.92	16.89	65
	17.55	17.51	17.47	17.44	17.40	17.37	17.33	17.29	17.26	17.22	17.19	17.15	66
	17.81	17.78	17.74	17.70	17.67	17.63	17.59	17.56	17.52	17.48	17.45	17.41	67
		18.04	18.00	17.97	17.93	17.89	17.86	17.82	17.78	17.74	17.71	17.67	68
		18.31	18.27	18.23	18.19	18.16	18.12	18.08	18.04	18.00	17.97	17.93	69
			18.53	18.50	18.46	18.42	18.38	18.35	18.31	18.27	18.23	18.19	70
				18.76	18.72	18.68	18.65	18.61	18.57	18.53	18.49	18.45	71
				19.03	18.99	18.95	18.91	18.87	18.83	18.79	18.75	18.71	72
					19.25	19.21	19.17	19.13	19.09	19.05	19.01	18.97	73
					19.52	19.48	19.44	19.40	19.35	19.31	19.27	19.23	74
					19.78	19.74	19.70	19.66	19.62	19.57	19.53	19.49	75
						20.00	19.96	19.92	19.88	19.84	19.80	19.75	76
						20.27	20.22	20.18	20.14	20.10	20.06	20.01	77
							20.49	20.45	20.40	20.36	20.32	20.27	78
							20.75	20.71	20.66	20.62	20.58	20.54	79
								20.97	20.93	20.88	20.84	20.80	80

droz. Brix von 23.0 bis 24,0	
Zehntel Grade	Proz. Zucker
0.1°	0.03
0.2	0.05
0.3	0.08
0.4	0.10
0.5	0.13
0.6	0.16
0.7	0.18
0.8	0.21
0.9	0.23

Proz. Brix von 23.5 bis 24.0	
Zehntel Grade	Proz. Zucker
0.1°	0.03
0.2	0.05
0.3	0.08
0.4	0.10
0.5	0.13
0.6	0.16
0.7	0.18
0.8	0.21
0.9	0.23

Tabelle VIII

von Neumann, für mit $^1/_{10}$ Vol. Bleiessig geklärte Lösungen.

Polarisationsgrade	Proz. Zucker	Polarisationsgrade	Proz. Zucker	Polarisationsgrade	Proz. Zucker	Polarisationsgrade	Proz. Zucker
1	0.29	26	7.22	51	13.75	76	19.90
2	0.57	27	7.48	52	14.01	77	20.14
3	0.86	28	7.75	53	14.26	78	20.37
4	1.14	29	8.02	54	14.51	79	20.61
5	1.42	30	8.29	55	14.76	80	20.84
6	1.71	31	8.56	56	15.01	81	21.07
7	1.99	32	8.82	57	15.26	82	21.30
8	2.27	33	9.09	58	15.51	83	21.53
9	2.55	34	9.35	59	15.76	84	21.77
10	2.83	35	9.61	60	16.01	85	22.01
11	3.11	36	9.87	61	16.26	86	22.25
12	3.39	37	10.14	62	16.51	87	22.49
13	3.67	38	10.40	63	16.76	88	22.73
14	3.94	39	10.66	64	17.01	89	22.97
15	4.22	40	10.92	65	17.26	90	23.21
16	4.49	41	11.18	66	17.51	91	23.44
17	4.76	42	11.44	67	17.76	92	23.67
18	5.04	43	11.70	68	18.00	93	23.90
19	5.31	44	11.96	69	18.24	94	24.13
20	5.59	45	12.22	70	18.48	95	24.36
21	5.86	46	12.48	71	18.72	96	24.59
22	6.13	47	12.74	72	18.96	97	24.82
23	6.41	48	12.99	73	19.19	98	25.05
24	6.68	49	13.24	74	19.43	99	25.28
25	6.95	50	13.49	75	19.68	100	25.51

Bruchgrade	Abgelesene ganze Grade		
	1—30°	31—65°	66—100°
0.1	0.03	0.03	0.02
2	05	05	05
3	08	08	07
4	11	10	09
5	14	13	12
6	16	15	14
7	19	18	17
8	22	20	19
0.9	0.25	0.23	0.21

pflegt; kommen Dünnsäfte u. dgl. in Frage, so genügt meist schon die Hälfte der angegebenen Sandmenge. Die vielfach übliche Methode, die darin besteht, daß man in das mit nur 20—25 g Quarzsand be-

schickte und nebst einem Glasstäbchen gewogene Schälchen 10—20 ccm des Saftes bringt, nach abermaliger Wägung gut durchmischt und bei 105—110° bis zur Gewichtskonstanz trocknet, gibt (besonders bei Diffusionssäften u. dgl.) keine brauchbaren Ergebnisse.

Die Differenz zwischen Trockensubstanz und Zucker oder zwischen 100 und der Summe von Zucker + Wasser ergibt die Menge des Gesamtnichtzuckers.

Unter „Reinheitsquotienten" versteht man den prozentischen Zuckergehalt der Trockensubstanz, und die Kenntnis dieser, von der jeweiligen Verdünnung unabhängigen Zahl ist für die Beurteilung des Fabrikationswertes zuckerhaltiger Lösungen sehr wichtig. Dividiert man die bei der Analyse einer solchen Lösung gefundenen Zuckerprozente (nach Multiplikation mit 100) durch den scheinbaren Trockensubstanzgehalt, so erhält man den scheinbaren Reinheitsquotienten; den wirklichen Reinheitsquotienten berechnet man durch Division mittels des durch die Wasserbestimmung festgestellten wirklichen Trockensubstanzgehaltes.

Was speziell den Reinheitsquotienten der Rübensäfte anbelangt, so liefert die gebräuchliche Bestimmung der Reinheit des abgepreßten Saftes schon deshalb völlig unzuverlässige Zahlen, weil hierbei das nämliche Material, je nach der Intensität und Zeitdauer des Pressens und je nach der Art der Herstellung (namentlich Zerkleinerung) des Preßgutes, außerordentlich verschiedene Resultate ergibt; nur weil es an einer besseren Methode fehlte, behielt man die erwähnte gewohnheitsgemäß bei und übt sie da, wo auf die Ermittlung dieses Quotienten Wert gelegt wird, meist auch noch gegenwärtig aus. Indessen ist für solche Fälle fraglos ein von Krause[1]) ausgearbeitetes Verfahren bei weitem vorzuziehen. Den schon wiederholt erwähnten „Beschlüssen" gemäß[2]) hat man es in nachstehender Weise auszuführen:

Man bringt 104,2 g, d. i. das vierfache Normalgewicht, gleichmäßigen Rübenbreies (der beliebig fein, aber auch so grob sein darf, wie ihn ein Handreibeisen von 5 mm Lochweite liefert) in einen Digestionskolben mit Marke bei 402,8 ccm (nach Mohr), spült die Breireste mit 90° heißem Wasser in den Kolben nach, füllt ihn zu $^3/_4$ seines Inhaltes mit heißem Wasser an, bringt ihn sogleich in ein 90° heißes Wasserbad und läßt 20 Minuten stehen, wobei man zeitweilig dreht und umschwenkt, um die Luftblasen emporzutreiben. Man schlägt diese mit ganz wenig Äther nieder (wobei man den Kolben einen Augenblick aus dem Wasserbade hebt), läßt den mit 90° heißem Wasser bis etwa 1 ccm über die Marke aufgefüllten Kolben noch 10 Minuten ruhig im 90° warmen Wasserbade stehen und setzt schließlich, wenn nötig, noch einige Tropfen Äther zu. Nun wird der Kolben nebst eingesetztem Thermometer (um spätere Korrekturen zu vermeiden) am besten sofort auf 17,5° abgekühlt, worauf man bis zur Marke auffüllt, gut durch

---

[1]) Öst.-Ung. Zeitschr. 28, 486; 1899.
[2]) Ebenda 30, 671; 1901.

schüttelt und durch einen engmaschigen Drahttrichter filtriert (dessen Spitze mit Baumwolle oder Glaswolle ausgelegt werden kann); das Filtrat gießt man nochmals vorsichtig auf den im Drahttrichter befindlichen Rübenbrei zurück, um die Schaumblasen zu entfernen, beseitigt deren Reste mit Filtrierpapier, bringt das klare Filtrat in einen 200 bis 300 ccm fassenden Zylinder und spindelt es mit Krauses Spindel[1]): diese ist eine Spindel mit Thermometer und Temperaturkorrektion und enthält in ihrem flachen Stengel zwei Skalen; die eine gibt, wie üblich, die Brixgrade der verdünnten Lösung an, die andere (empirisch graduierte) aber reduzierte Brixgrade, die der löslichen (scheinbaren) Trockensubstanz des ursprünglichen Rübenbreies (auf das Normalgewicht bezogen) entsprechen. Man liest also direkt die Brixgrade des ursprünglichen Rübensaftes ab, und wenn man dann 100 ccm des Saftes wie gewöhnlich polarisiert, kann man die (scheinbare) Reinheit der Rübe in gleichmäßig zutreffender Weise berechnen; in dieser Hinsicht ist also die Krausesche Methode der alten Preßsaftmethode weitaus überlegen, und ihre Vorzüge treten daher, wie Herrmann mit Recht hervorhebt[2]), namentlich dort zutage, wo es sich um Feststellung einer sicheren Basis, z. B. für vergleichende Untersuchungen verschiedener Saftgewinnungsverfahren, handelt. Ob dagegen die Krauseschen Reinheiten zu den unmittelbar bestimmten Reinheitsquotienten der Diffusionssäfte in konstanten, für die Praxis maßgebenden Beziehungen stehen, erscheint zweifelhaft, wenngleich nach Herrmann[3]) auch hier in manchen Fällen wertvolle Anhaltspunkte zu ermitteln sind; von vielen Seiten wird übrigens dem Quotienten des Rübensaftes jede Bedeutung für die Praxis gänzlich abgesprochen und daher jede Bemühung, ihn zu bestimmen, als eine völlig frucht- und zwecklose angesehen. — Selbstverständlich versagt auch die Krausesche Methode, sobald Rüben vorliegen, zu deren Analyse die heiße wäßrige Digestion unzureichend erscheint (s. oben).

Der Gebrauch von Koeffiziententabellen zur Umrechnung von scheinbaren auf wahre Reinheiten mit Hilfe von Durchschnittswerten ist, auch nach den neuesten Erfahrungen Claassens, nicht zu empfehlen, umsomehr, als die betreffenden Werte je nach den örtlichen Umständen veränderlich zu sein scheinen, also z. B. für die Produkte jeder Fabrik erst erfahrungsgemäß neu zu berechnen und zeitweise auf ihre bleibende Richtigkeit zu kontrollieren sind. Vergleiche zwischen den Reinheiten des Diffusionssaftes und der verschiedenen Produkte des Fabrikbetriebes sind nach Claassen[4]) völlig wertlos, falls man von den scheinbaren Quotienten ausgeht; allen solchen Berechnungen hat man daher ausschließlich die wahren Reinheiten zugrunde zu legen.

---

[1]) Zu beziehen von H. Kappeller, Wien V, Franzensgasse 13.

[2]) Bull. Ass. Chim. 21, 988; 1904.

[3]) Vereinszeitschr. 1903, 485; s. auch Sigmond, Öst.-Ung. Zeitschr. 34, 45; 1905.

[4]) Vereinszeitschr. 60, 323; 1910.

Da die täglich und oft in sehr großer Anzahl vorzunehmenden Berechnungen des Reinheitsquotienten viel Zeit erfordern, hat man verschiedene Tabellen aufgestellt, die für gegebene Trockensubstanzen und Zuckergehalte die Reinheiten unmittelbar abzulesen gestatten. Als sehr nützlich und für alle Fälle, in denen Multiplikationen und Divisionen in Frage kommen, gleich gut anwendbar hat sich in der Praxis die „Rechentafel System Proell" bewiesen[1]); diese ebenso zweckmäßige wie handliche Tafel (in Taschenbuchformat) sollte in keinem Laboratorium fehlen, da sie bei großer Zeitersparnis völlige Sicherheit gewährt.

Durch Multiplikation des gefundenen Zuckergehaltes mit dem scheinbaren bzw. wirklichen Reinheitsquotienten und Division des Produktes durch 100 erhält man die sog. „Stammersche Wertzahl"[2]), auf die manche Praktiker behufs Beurteilung der Fabrikprodukte auch jetzt noch zurückgreifen.

D. Die Bestimmung des Aschengehaltes.

Die direkte Bestimmung des Aschengehaltes zuckerhaltiger Flüssigkeiten ist sehr zeitraubend und umständlich; man muß erst eindampfen, dann verkohlen, die voluminöse Kohle wiederholt mit Wasser auswaschen, sie verbrennen und die restliche unlösliche Asche zusammen mit dem Glührückstande der im Filtrate befindlichen löslichen bestimmen. Man erhält so die Gesamtasche, die zumeist im wesentlichen aus Carbonaten besteht.

Die viel raschere und daher allgemein angewandte indirekte Methode der Aschenbestimmung ist die Scheiblersche Sulfatmethode. Von Rübensaft, Dünnsaft u. dgl. wägt man hierbei in einem flachen Platinschälchen eine etwa 2—3 g Trockensubstanz enthaltende Menge ab, bringt zur Trockne, durchfeuchtet vollständig mit reiner konzentrierter Schwefelsäure, erhitzt unter Umrühren mit einem Platindraht allmählich über einem Brenner bis zum Eintritte der Verkohlung und verascht hierauf in der Platinmuffel oder im tönernen Muffelofen bei schwacher Rotglut (etwa 700° C), so daß jedenfalls kein Schmelzen der Asche eintritt[3]), die vielmehr völlig locker sein muß und in wäßriger Lösung gegen Lackmus keinesfalls alkalisch reagieren darf. Von dem erhaltenen Aschengewichte werden 10 % abgezogen, um so (nach Scheiblers ursprünglichen Ermittelungen an Rohzuckern) dem größeren Molekulargewichte der schwefelsauren Salze gegenüber dem der anfänglich vorhandenen kohlensauren Rechnung zu tragen; obwohl diese Zahl (10 %) selbst bei Rohzuckern keinen Anspruch auf allgemeine Richtigkeit erheben kann, ist sie trotzdem für sämtliche zuckerhaltigen Produkte

[1]) Berlin 1903, Verlag von Julius Springer.
[2]) Stammer, Lehrbuch d. Zuckerfabrikation, 2. Auflage, S. 143.
[3]) Schrefeld, Vereinszeitschr. 1897, S. 560; Herzog, ebenda 1899, S. 534.

und Rohstoffe in ausnahmslosen Gebrauch gekommen und bisher auch in diesem verblieben.

Daß man die durch Verbrennung organischer Säuren entstandene Kohlensäure in der „kohlensauren Asche“ als „Asche“ mitrechnet, statt sie abzuziehen und den organischen Stoffen zuzuaddieren, ist gleichfalls ein sinnloser, jedoch allgemein üblicher Mißbrauch.

Eine rationellere, von Alberti und Hempel[1]) vorgeschlagene Veraschungsmethode unter Zusatz von Quarzsand, die alle Beachtung sowohl für wissenschaftliche Zwecke als auch für technische Untersuchungen verdient, da sie die wirklich vorhandenen anorganischen Bestandteile zu ermitteln gestattet, hat sich noch nicht in die Praxis einführen können, weil der Handel das gewohnte ältere Verfahren verlangt.

Bringt man den Aschengehalt vom Gesamtnichtzucker in Abzug, so ergibt die Differenz den organischen Nichtzucker; einen Unterschied zwischen dem gesamten Aschen- und dem eigentlichen Salzgehalt macht die Praxis und der Handel nicht.

E. Die Bestimmung des Invertzuckergehaltes.

Man bedient sich hierbei der Claassenschen Titriermethode[2]), die auch hier auf den schon weiter oben erörterten Prinzipien beruht.

Es werden 100 ccm des Saftes mit 10 ccm Bleiessig versetzt, durchgeschüttelt und filtriert und sodann 55 ccm des Filtrates in einem 250-ccm-Kolben mit einer Lösung von kohlensaurem Natron vorsichtig entbleit. Hierauf wird zur Marke aufgefüllt, gemischt und filtriert; 50 ccm dieses Filtrates (= 10 ccm des ursprünglichen Saftes) kocht man mit 10 ccm der Fehlingschen Lösung in bekannter Weise und titriert mit der 0,2 proz. Invertzuckerlösung zu Ende. Die Titerstellung der Fehlingschen Lösung geschieht hier in der Weise, daß 10 ccm mit 50 ccm einer 1 g reinen Zucker enthaltenden Lösung (entsprechend dem ungefähren Zuckergehalte von 10 ccm Rohsaft) versetzt, gekocht und dann mit der 0,2 proz. Invertzuckerlösung titriert werden. Die Differenz der bei dieser Titerstellung und der bei der Untersuchung verbrauchten ccm Invertzuckerlösung, mit 0,002 multipliziert, ergibt den Invertzuckergehalt der 10 ccm Saft, und das Zehnfache dieses Betrages den Prozentgehalt.

Die titrimetrische Bestimmung des Invertzuckers in Rübensäften und Dünnsäften kann annähernd[3]) auch in der Weise erfolgen, daß man in eine Reihe von Reagenzgläsern je 5 ccm Fehlingscher Lösung bringt, dazu der Reihe nach 1, 2, 3 usw. ccm des zu prüfenden Saftes fügt, aufkocht und einige Zeit im Sieden erhält, dann sogleich filtriert, das Filtrat mit Essigsäure stark ansäuert und etwas Ferrocyankaliumlösung zu-

[1]) Vereinszeitschr. 1891, 743.
[2]) Deutsche Zuckerindustrie 1893, S. 338.
[3]) Korrespondenzblatt 1892, Nr. 4.

setzt. Jene Proben, in denen noch nicht alles Kupfer durch den Invertzucker reduziert war, ergeben dann einen braunen Niederschlag oder eine braune Färbung. Als wirklich verbrauchte Zahl ccm betrachtet man das mittlere Ergebnis zweier nächstliegender Versuche, bei deren einem eben noch Kupfer mittels Ferrocyankalium nachweisbar war, während bei dem anderen gerade keine Braunfärbung mehr eintrat. Zur Berechnung nimmt man an, daß 5 ccm Fehling-Soxhletscher Lösung 0,02 (genauer 0,023) g Invertzucker entsprechen. Beim Verbrauche von a ccm Saft hat man

$$a : 0{,}02 = 100 : x;$$

$$\text{folglich } x \text{ (Prozentgehalt an Invertzucker)} = \frac{100 \times 0{,}02}{a}.$$

Noch einfacher, und namentlich für Betriebszwecke empfehlenswert, ist die schon oben erwähnte sog. Reagenzglasmethode Herzfelds: 10 ccm des Saftes werden mit 2 ccm Fehlingscher Lösung 2 Minuten gekocht, wobei, falls das Filtrat noch blau ist und noch die Reaktion auf Kupfer gibt (s. oben), auf einen Gehalt unter 0,1 % Invertzucker geschlossen werden darf; anderenfalls stellt man weitere Proben mit größeren Mengen Fehlingscher Lösung an (2, 3, 4 ccm; falls nötig, auch nur um je 0,1 ccm ansteigend) und rechnet, sobald das Filtrat kupferhaltig befunden wird, je einen verbrauchten ccm Fehlingscher Lösung = 0,005 g Invertzucker.

F. Die Bestimmung der Alkalität, Acidität und Koagulierbarkeit.

Man bedient sich zur Alkalitätsbestimmung einer $^1/_{28}$ N.-Säure, von der 1 ccm = 0.01 g CaO entspricht. Bei Anwendung von 10 ccm Saft (der nach Bedürfnis mit sog. Phenolphtalein-Neutralwasser zu verdünnen ist) gibt dann die Zahl der verbrauchten ccm Säure sofort die gesuchte Alkalität, der herrschenden Gewohnheit gemäß ausgedrückt in zehntel Volumprozenten Ätzkalk. Als Indikator benutzt man vielfach noch empfindliche Lackmustinktur, deren Haltbarkeit sich durch Zusatz einiger Körnchen Thymol bedeutend erhöhen läßt, am besten aber jedenfalls reines Phenolphtalein[1]); bei vergleichenden Untersuchungen darf man mit dem Indikator nicht wechseln, da die verschiedenen Indikatoren bekanntlich keineswegs übereinstimmende Resultate ergeben, und überdies die Färbung der Säfte die Beobachtung oft noch sehr erschwert.

In Gegenwart von Carbonaten bedient man sich auch des Methylorange als Indikator, doch ist dieser Stoff, wie auch mancher andere Indikator, in der Zuckerindustrie noch wenig erprobt. Zur Bestimmung der freien Alkalien in den Rüben- und Zuckerfabriksäften empfiehlt

[1]) Vgl. Herzfeld, Vereinszeitschr. **1893**, 631.

Cortrait[1]) auch Jodstärke als Indikator, die scharf und genau von Schwarzblau zur Farblosigkeit umschlägt und durch Ammoniak und Carbonate nicht beeinflußt wird.

Pellet[2]) rät auf Grund eingehender Versuche, als Indikator ausschließlich mit „empfindlicher" Lackmustinktur imprägniertes, geleimtes Papier anzuwenden. Die Bereitung der Lackmustinktur sowie die Herstellung des Lackmuspapiers sind a. a. O. ausführlich angegeben; das „empfindliche" Lackmuspapier muß mit einem Tropfen Normalnatronlauge, der mit hundert Tropfen Wasser verdünnt ist, noch deutlich reagieren und ist, Pellets ausgebreiteten Erfahrungen zufolge, unter allen Umständen, selbst wenn z. B. Säfte zu prüfen sind, die freie schweflige Säure enthalten, sämtlichen sonst vorgeschlagenen Mitteln weitaus überlegen. Mit dieser Behauptung steht Pellet allerdings so gut wie allein.

Den Kalkgehalt der Dünnsäfte soll man (falls dies die qualitative Probe mit Ammonium-Oxalat wünschenswert erscheinen läßt) nach einer schon längst bekannten, neuerdings wieder von Pellet vorgeschlagenen und von Wolf[3]) modifizierten Methode durch Titration mit einer alkoholischen Seifenlösung bestimmen, von der 1 ccm äquivalent 0,0005 g CaO ist; zur Anwendung kommen 20 ccm Saft, die mit destilliertem Wasser auf ca. 150 ccm verdünnt und nach Pellet[4]) unter Zusatz von etwas Essigsäure und sodann von einigen Tropfen Ammoniak mit der Seifenlösung bis zur Bildung eines 1 cm hohen, in 10 Minuten nicht verschwindenden Schaumes titriert werden. Das Verfahren ist unzuverlässig und gibt bestenfalls vergleichbare Resultate.

Richtige Ergebnisse erhält man am raschesten durch Fällung des Kalkes mittels oxalsauren Ammoniaks und Titration mit Kaliumpermanganat, welches bekannte Verfahren für technische Zwecke stets ausreichend und dabei schnell genug ausführbar ist; seine nähere Beschreibung an dieser Stelle dürfte unnötig sein. — Bemerkt sei aber, daß beim längeren Stehen der kalkhaltigen, mit Essigsäure und oxalsaurem Ammonium versetzten Lösung in der Wärme organische Verbindungen mit ausfallen können; dieser Punkt ist zu beachten, da solche Verbindungen nachher durch das Permanganat mit oxydiert werden.

Die Aciditäts-Bestimmung kommt nach Herzfeld[5]) hauptsächlich für Diffusionssäfte u. dgl. in Betracht: man verdünnt 25 ccm Saft mit so viel sog. Phenolphtalein-Neutralwasser (s. dessen Bereitung unten, bei der Untersuchung der Rohzucker auf Alkalität), daß der Farbenumschlag gut zu erkennen ist, titriert mit $^1/_{28}$N.-Natronlauge und multipliziert die gefundene Zahl mit 4, wodurch man die (gewohnheitsmäßig verlangten) entsprechenden Prozente CaO erhält.

---

[1]) Vereinszeitschr. 1897, 31.

[2]) Sucrerie Belge, 26, 91; 1898; Bull. Ass. Chim. 18, 693; 1901; ebenda Bd. 23, 620, 1905 und 25, 392, 1907.

[3]) Vereinszeitschr. 1892, 691.

[4]) Bull. Ass. Chim. 23, 1376, 1906.

[5]) Deutsche Zuckerindustrie 34, 293, 973; 1909.

Die sog. Koagulierbarkeit der Rohsäfte bestimmt man nach Herzfeld[1]), indem man in ein graduiertes Reagenzglas von etwa 18 mm lichtem Durchmesser 25 ccm Saft nebst 3 Tropfen Eisessig bringt, im Wasserbade bei 80—85° drei Minuten erwärmt und nach dreistündigem Stehen bei Zimmertemperatur das Volumen des Niederschlages in ccm abliest und diese Zahl vervierfacht.

G. Die Bestimmung der Farbe.

Hierzu bedient man sich des Stammerschen oder des verbesserten Grögerschen[2]) Farbenmaßes. Da indessen derartige Bestimmungen nur sehr selten gefordert werden, so genüge bezüglich der Einrichtung und Benutzung dieser Farbenmaße die Hindeutung auf die jedem Apparate beiliegende Gebrauchsanweisung.

2. Ablaufwässer, Absüßwässer usw.

Ablauf- und ähnliche Wässer von der Saftgewinnung sowie die sog. Rückführungs-Wässer der Diffusion werden in der Regel sofort nach der Probenahme gespindelt (in luftfreier Probe und unter besonderer Beachtung aller Vorsichtsmaßregeln) und auf Zucker (durch Polarisation von 100 ccm, geklärt mit 5—10 ccm Bleiessig), Invertzucker, Acidität und Koagulierbarkeit ebenso wie Rohsaft untersucht.

Die Untersuchung der Absüßwässer von Filtern, Filterpressen usw. beschränkt sich im allgemeinen auf die Feststellung des Zuckergehaltes. Läßt dessen zu geringe Menge keine direkte Bestimmung mehr zu, so werden gewöhnlich 500 ccm des zu untersuchenden Wassers, unter Zusatz einiger Tropfen Natriumcarbonatlösung oder Kalkmilch, auf dem Wasserbade zu etwa 50 ccm eingedampft, in ein 100-ccm-Kölbchen gespült, mit etwas Bleiessig geklärt und nach Auffüllen zur Marke, Durchschütteln und Filtrieren polarisiert. Das Ergebnis der Polarisation wird mit 0,26 multipliziert und gibt dann, durch 5 dividiert, Volumprozente Zucker an.

Wird die genaue Ermittelung des Wasser- und Salzgehaltes gefordert, so dampft man für jede Bestimmung 100 ccm Flüssigkeit auf dem Wasserbade zu einem geringen Volumen ein und verfährt dann weiter, wie oben angegeben.

Zur Überwachung der Absüßarbeit in der Fabrik selbst, z. B. bei Filterpressen oder Filtern, dienen Absüßspindeln von besonderer Einrichtung, die, weil das Absüßen stets bei etwa 60—80° vorgenommen wird, auch selbst bei einer bestimmten höheren Temperatur justiert sind, also die Abkühlung der Flüssigkeit auf die Normaltemperatur entbehrlich machen. Die Teilung reicht von 0—5° Brix, und die Grade sind genügend groß, um die sichere Ablesung von Zehntelgraden zu ermöglichen. Beliebt

[1]) a. a. O.

[2]) Öst.-Ung. Zeitschr. 1903, 62.

ist auch die Anwendung solcher Absüßspindeln, die, bei der Normaltemperatur von 17,5° justiert, eine Skala von — 5° Brix bis + 5° Brix aufweisen; eine derartige Spindel taucht in reinem Wasser von 17,5° bis zum Nullpunkte ein, in reinem Wasser von 70° C bis — 5°, in 5 proz. Zuckerlösung von 17,5° bis + 5° und in einer ebensolchen Lösung von 70° C bis zum Nullpunkte.

Die Langensche Absüßspindel läßt die Beendigung des Absüßens bei jeder Temperatur der Flüssigkeit ersehen. Sie enthält ein von 30—70° reichendes Thermometer, und ihre Skala ist derartig eingeteilt, daß an jenen Punkten, bis zu denen die Spindel in reinem Wasser von 30—70° C von Grad zu Grad C einsinkt, dieselben Zahlen wie auf der Temperaturskala verzeichnet sind. Bei Anwendung von reinem Wasser lauten demnach die beiden Ablesungen stets gleich, bei Absüßwässern wird hingegen der Unterschied um so größer sein, je höher ihr Gehalt an gelösten Stoffen ist; bei Beginn des Absüßens pflegt man demnach eine erhebliche Differenz zu beobachten, die sich aber mit zunehmender Absüßzeit allmählich verringert, bis endlich, nach völligem Absüßen, beide Ablesungen wieder gleich ausfallen und damit die gänzliche Abwesenheit gelöster Stoffe zu erkennen geben.

Die Fallwässer, Kondensations- und Brüdenwässer werden in der Regel nur qualitativ auf Anwesenheit von Zucker mittels der α-Naphtholreaktion geprüft (event. nach Filtration und Entfettung mit Petroleumäther).

3. Ausgelaugte Schnitzel und Preßlinge: Trocken- und Zucker-Schnitzel.

a) Hinsichtlich der Untersuchung der nassen ausgelaugten Schnitzel zum Zwecke der täglichen Betriebskontrolle begnügen sich noch jetzt viele Fabriken mit einer von Stammer[1]) angegebenen Methode: Eine beliebige Menge des geschliffenen Breies wird mit wenig Bleiessig versetzt, worauf man gut mischt, filtriert und das Filtrat im 400-mm-Rohre polarisiert. Durch Multiplikation der Polarisationsgrade mit 0,13 erhält man die Zuckerprozente des Schnitzelsaftes; das geringe Volumen des hinzugesetzten Bleiessigs kann vernachlässigt werden. Will man die Herstellung geschliffenen Breies umgehen, so kann man auch die Polarisation des aus den zerkleinerten Schnitzeln ausgepreßten Saftes ausführen, da bei den in Betracht kommenden geringen Zuckermengen kleine Differenzen im Mark- bzw. Saftgehalte keinen merklichen Fehler bedingen. Man setzt dem Safte tropfenweise so viel Bleiessig zu, bis der Niederschlag flockig wird, und filtriert. Die ermittelte Polarisationszahl, durch 4 dividiert, gibt den Zuckergehalt an.

Selbstverständlich kann ein solches, wegen seiner „Einfachheit“ allerdings sehr beliebtes Verfahren nur den primitivsten Anforderungen genügen, umsomehr, als schon die zutreffende Probenahme große

[1]) Vereinszeitschr. 1884, 70.

Schwierigkeiten bietet. Wo genaue, namentlich zu Zwecken der Verlustberechnungen brauchbare Zahlen verlangt werden, empfiehlt es sich daher nach Claassen[1], die abgepreßten Schnitte (deren Gewicht auch laufend festgestellt wird) durch heiße wäßrige Digestion des groben Breies zu untersuchen und gleichzeitig den Zuckergehalt des Schnitzelpreßwassers auf bekanntem Wege zu ermitteln; Durchschnittsproben dieses Preßwassers verschafft man sich am besten mittels einer der bekannten Tropfvorrichtungen. Außer der Pelletschen Methode kann auch die von Herzfeld[2] sowie von Sachs- Le Docte[3] empfohlene, ganz ebenso wie zur Analyse frischer, so auch zu der ausgelaugter Rübenschnitte angewandt werden. Man benützt am besten frisch entnommene Einzelproben, digeriert 60 g des Breies mit 177 ccm des Bleiessigwassers und polarisiert im 200- oder, nach Sachs, im 400-mm-Rohre.

Die Bestimmung der Trockensubstanz erfolgt nach dem Verfahren Claassens[4] und gelingt auch ohne die Vortrocknung bei niedrigerer Temperatur.

b) In zahlreichen Fabriken werden die ausgelaugten Schnitzel getrocknet, und es ist daher der Zuckergehalt dieser Trockenschnitzel zu bestimmen. Sehr genaue Ergebnisse innerhalb verhältnismäßig kurzer Zeit erhält man bei normalen Produkten mittels der von Herzfeld[5] modifizierten alkoholischen Extraktionsmethode, die sich außerdem auch zur Untersuchung der an Zucker noch reicheren sogenannten „Zuckerschnitzel" bewährt hat.

Nach dieser Methode wird das halbe Normalgewicht der fein gemahlenen Trockenschnitzel mit 60 proz. Alkohol und 3—5 ccm Bleiessig in einem 100-ccm-Kolben so lange digeriert, bis die Schnitzel sich zu Boden setzen, was innerhalb 20—30 Minuten geschieht. Die Digestionsflüssigkeit wird dann in den Extraktionsapparat gespült und in bekannter Weise extrahiert, was längstens 5—6 Stunden erfordert. Sollte ein Teil des Zuckers, wie dies zuweilen vorkommt, invertiert oder karamelisiert sein, so ist der Gesamtzucker des Extraktes (nach geschehener Inversion) auch gewichtsanalytisch zu bestimmen.

Besser und bequemer anwendbar sind auch hier die oben erwähnten Methoden von Herzfeld und von Sachs- Le Docte. Man bringt 50 g der sorgfältigst entnommenen Probe nebst 125 ccm kalten Wassers in eine tarierte Schale, läßt eine halbe Stunde vorquellen, wägt bei Trockenschnitzeln 60 g, bei Zuckerschnitzeln 59 g der gequollenen Masse ab und digeriert mit 177 ccm Bleiessigwasser, das aber in diesem Falle mehr Bleiessig, nämlich 150 ccm auf 1 L. Wasser, enthalten muß; das Ergebnis der polarimetrischen Ablesung ist mit 3,5 zu multiplizieren. — Lassen sich die Schnitzel trocken zerkleinern, so werden sie fein gemahlen

[1]) Claassen, Die Zuckerfabrikation, 1904, 315.
[2]) Vereinszeitschr. 59, 627; 1909.
[3]) Sucrerie Belge 38, 147; 1909.
[4]) Vereinszeitschr. 60, 323; 1910.
[5]) Zeitschr. f. Zuckerindustrie 59, 627; 1909.

und im Mörser zu einem Pulver gestoßen, von dem man 12,6 g der heißen wäßrigen Digestion mit 177 ccm Bleiessigwasser (1 L. Wasser nebst 100 ccm Bleiessig) unterwirft; man füllt zu 200 ccm auf und vervierfacht schließlich das Ergebnis der Ablesung.

4. Preßschlamm, Scheideschlamm.

Eine richtige Probenahme ist unmittelbar aus der Presse (auch unter Benützung des Mehrleschen Probestechers) recht schwierig und gelingt nach Claassen (a. a. O. S. 316) noch am ehesten in jenen Fabriken, die den Schlamm mit wenig Wasser zu einem Brei aufzumaischen pflegen: soll die Analyse der Verlustberechnung zugrunde gelegt werden, so wird das Gewicht des Schlammes am sichersten aus jenem des angewandten Kalkes berechnet (durch Multiplikation mit 3,5 bzw. 4 für trockenen bzw. nassen Schlamm). Jedenfalls empfiehlt es sich, von dem Schlamm auch in dem Zustande, in dem er die Fabrik verläßt, Proben zu nehmen; alle Proben sind in geschlossenen Gefässen aufzubewahren und vor der Analyse gründlichst durchzumischen.

Der Zucker kann teils in freiem Zustande, teils an Kalk gebunden vorhanden sein. Den freien Zucker bestimmt man nach Le Docte[1]), indem man 53 g Schlamm in ein passendes Glas einwägt, 177 ccm Wasser (2—3 ccm Bleiessig enthaltend) zufügt, die Masse mittels eines unten abgeplatteten Rührers bestens zerteilt und verrührt, und das Filtrat im 400-mm-Rohre polarisiert; das Resultat ist durch 2 zu dividieren. Zur Bestimmung des Gesamtzuckers empfiehlt Le Docte folgende Ausführung eines ursprünglich von Stammer beschriebenen und später von Sidersky[2]) abgeänderten Verfahrens: Zu 53 g Schlamm läßt man etwa die Hälfte der in der Bürette abgemessenen 177 ccm reinen Wassers zulaufen, zerteilt und verrührt mittels des oben erwähnten Rührers, neutralisiert mit konzentrierter Essigsäure (von der, aus einer Bürette zulaufend, annähernd 3,7 ccm verbraucht werden), fügt 3 ccm Bleiessig bei, läßt nun den Rest der 177 ccm Wasser, abzüglich der 3,7 + 3 oder rund 7 ccm, hinzulaufen, verrührt und polarisiert das Filtrat im 400-mm-Rohre. (Division durch 2 wie oben.)

In analoger Weise kann man auch die Methoden von Ost[3]) und von Herles[4]) ausführen, die sich des festen Ammoniumnitrates bzw. des Bleiacetates zur Zersetzung des Schlammes bedienen. Ebenso einfach und sicher, dabei jedoch insofern geeigneter, als Zuckergehalt und Alkalität des Schlammes gleichzeitig ermittelt werden können, ist aber das Verfahren mittels Ammoniumnitrat in folgender, ihm, einem Vorschlage Heyers gemäß, von Herzfeld[5]) gegebenen Gestalt:

---

[1]) Sucrerie Belge 38, 568; 1910.

[2]) Bull. Ass. Chim. 2, 314; 1884.

[3]) Vereinszeitschr. 32, 659; 1882.

[4]) Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen 33, 1; 1908.

[5]) Deutsche Zuckerindustrie 34, 973; 1909.

Man verreibt 53 g des kalten Schlammes in einer Reibschale unter allmählichem Zusatze von 177 ccm einer 10 proz. Lösung neutralen Ammoniumnitrates zu einem völlig homogenen Gemenge, filtriert (ohne Bleiessigzugabe!), polarisiert im 200-mm-Rohre und liest hierbei unmittelbar die Prozentzahl des Zuckergehaltes ab. Vom Filtrate titriert man 10 ccm (nebst etwas Rosolsäure) mit einer Probesäure, von der 1 ccm = 0,01 g CaO entspricht und ersieht durch Multiplikation der verbrauchten Zahl ccm mit 0,38 auch den Gehalt des Schlammes an Ätzkalk.

III. Dicksäfte, Sirupe.

A. Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Die Ermittelung des spezifischen Gewichtes geschieht bei Dicksäften und Sirupen mit Hilfe des Pyknometers oder Saccharometers; über die Beziehungen zwischen spezifischem Gewichte, Graden Balling (Brix), und Baumé vgl. Tabelle V; betreffs der Bestimmung des Wasser- und Trockensubstanzgehaltes (aus dem das spezifische Gewicht ebenfalls abgeleitet werden kann) mittels des Refraktometers s. unten (III.C).

B. Bestimmung des Zuckergehaltes.

Die Untersuchung von Produkten, die nur Rohrzucker oder neben Rohrzucker auch noch Invertzucker enthalten, auf chemischem Wege nach den Kupfermethoden wurde bereits im ersten Abschnitte ausführlich erörtert; auf die dort besprochenen Arbeitsmethoden und Tabellen sei verwiesen.

Wenn es sich nur um die Ermittelung der Polarisation handelt, verfährt man genau nach II. B. 1 (S. 38); alkalische Säfte werden auch hier vor der Zugabe des Bleiessigs (1—2 ccm) mit einigen Tropfen Essigsäure neutralisiert.

Die gefundenen Drehungsgrade entsprechen aber (wie schon oben erwähnt wurde) bei der Analyse solcher Zwischenprodukte nicht immer dem wahren Rohrzuckergehalte, vielmehr hat man vielfach auf die Anwesenheit anderer optisch aktiver Körper Rücksicht zu nehmen, und zwar handelt es sich in der Praxis der Rübenzuckerfabrikation meistens entweder um die Gegenwart von Invertzucker, die den wahren Rohrzuckergehalt zu niedrig, oder um jene von Raffinose, die ihn zu hoch erscheinen läßt. Zur Kontrolle der durch direkte Polarisation erhaltenen Werte benutzt man in solchen Fällen die von Clerget[1]) angegebene, von Herzfeld[2]) modifizierte optische Inversionsmethode. Die mittels dieser gefundenen Werte für den

[1]) Ann. de Chim. et Phys. (3) **26**, 201.
[2]) Vereinszeitschr. **1890**, 165.

ursprünglichen Rohrzuckergehalt Z sind völlig genau, falls der Invertzucker noch unverändert (nicht etwa durch Überhitzung usw. teilweise zersetzt) ist, bzw. falls wirklich Raffinose vorliegt und nicht etwa ein Gemisch anderer sich optisch ähnlich verhaltender Stoffe (s. weiter unten). Bei peinlicher Einhaltung der folgenden Arbeitsvorschrift[1]) erhält man stets gleichmäßige und sichere Resultate, während schon die geringste Abweichung erhebliche Fehler bewirken kann.

Das halbe Normalgewicht (13 g der zuckerhaltigen Substanz) wird in 75 ccm Wasser gelöst und in einem 100-ccm-Kolben mit 5 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1,188 (also von 38 %, 2,26 g HCl enthaltend) versetzt: hierauf wird ein genaues (geeichtes oder Normal-) Thermometer eingesenkt, der Kolben in die Mitte eines Wasserbades gesetzt, das in allen seinen Teilen konstant die Temperatur von 70° zeigt, durch entsprechend tiefes Eintauchen und stets gleichmäßiges Umschütteln binnen 2—3 Minuten auf 67° angewärmt und genau 5 Minuten bei 67—70° erhalten. Dann wird sofort auf 20° abgekühlt, das Thermometer abgespült und der Kolben bis zur Marke (100 ccm) aufgefüllt. Sind die Lösungen dunkel, so setzt man zur Entfärbung nunmehr 1—2 g mit Salzsäure völlig extrahierter und geglühter Knochenkohle (am besten sog. Entfärbungskohle[2]) von Flemming in Kalk a./Rh.) zu, schüttelt kräftig um und filtriert; bei anfänglich ungenügender Entfärbung gießt man die ersten Anteile mehrere Male auf das Filter zurück. Das Filtrat bringt man in ein 200-mm-Rohr mit Kühlmantel, senkt in dessen Tubus ein in $^1/_{10}{}^0$ geteiltes, auf seine Genauigkeit geprüftes Normalthermometer ein und leitet durch den Mantel Wasser von 20° oder einer nicht weit von 20° abliegenden Temperatur. Sobald das Thermometer konstante Temperatur anzeigt, wird es entfernt, worauf man sofort polarisiert. Zur Berechnung dienen nachstehende Formeln[3]):

Rohrzucker nach der verbesserten Clergetschen Formel:

$$Z \text{ (Rohrzucker)} = \frac{100\ S}{132{,}66},$$

falls die Inversionspolarisation bei genau 20° C ausgeführt ist, oder

$$Z = \frac{100\ S}{142{,}66 - \frac{t}{2}},$$

falls die Inversionspolarisation bei von 20° C abweichender Temperatur[4])

---

[1]) Vereinszeitschr. 1890, 452.

[2]) Auf ihre Absorptionsfähigkeit für Rohrzucker ist sie durch einen Versuch mit reiner invertierter Zuckerlösung zu prüfen.

[3]) Bezüglich der Ableitung der Formeln sei auf Herzfeld, Vereinszeitschr. 1890, S. 165 verwiesen.

[4]) Eine Rohrzuckerlösung von 100° Rechtsdrehung zeigt nach der völligen Überführung in Invertzucker eine Linksdrehung von 42,66° bei 0° C; diese Linksdrehung nimmt für jeden Grad Celsius bei steigender Temperatur um 0,5° ab.

ermittelt wurde. Es bedeutet hierbei S die durch die Inversion hervorgerufene Abnahme der Drehung in Saccharimetergraden, wobei direkte und Inversionspolarisation auf das ganze Normalgewicht umzurechnen sind, und t die Beobachtungstemperatur während der Inversionspolarisation.

Rohrzucker nach der Raffinoseformel[1]) (nur in Gegenwart wirklicher Raffinose anwendbar, siehe weiter unten):

$$Z\ (\text{Rohrzucker}) = \frac{0{,}5124\ P - I_{20}}{0{,}839}.$$

Es bedeutet hier P die direkte Polarisation und I_{20} die auf das ganze Normalgewicht umgerechnete Inversionspolarisation bei 20^0; wurde die Inversionspolarisation bei einer von 20^0 abweichenden Temperatur vorgenommen, so korrigiert man zunächst den beobachteten Wert nach der Hammerschmidtschen Formel[2])

$$I_{20} = I_t + 0{,}0038 \,.\, S \,.\, (20 - t)$$

und setzt diesen in die erstangeführte Formel ein.

Tabelle IX enthält alle für die eben besprochene optische Inversionsmethode erforderlichen Zahlenangaben.

Zur Kontrolle der optischen Methode ist es in manchen Fällen[3]) nützlich, den Gesamtzuckergehalt der invertierten Lösung mittels Fehlingscher Lösung zu bestimmen; man füllt hierzu 50 ccm der

Tabelle IX.

Tabellen zur Berechnung der Inversionspolarisation.

A. Temperaturkorrektion nach Hammerschmidt.

$$I_{20} = I_t + 0.0038 \,.\, S \,.\, (20 - t).$$

S =	134	132	130	128	126	124	122	120	118	116	114	112	110	105	100	95	90
20 — t = 1	0.51	0.50	0.49	0.49	0.48	0.47	0.46	0.46	0.45	0.44	0.43	0.43	0.42	0.40	0.38	0.36	0.34
2	1.02	1.00	0.99	0.97	0.96	0.94	0.93	0.91	0.90	0.88	0.87	0.85	0.84	0.80	0.76	0.72	0.68
3	1.53	1.50	1.48	1.46	1.44	1.41	1.39	1.37	1.35	1.32	1.30	1.28	1.25	1.20	1.14	1.08	1.03
4	2.04	2.01	1.98	1.95	1.92	1.88	1.85	1.82	1.79	1.76	1.73	1.70	1.67	1.60	1.52	1.44	1.37
5	2.55	2.51	2.47	2.43	2.39	2.36	2.32	2.28	2.24	2.20	2.17	2.13	2.09	2.00	1.90	1.81	1.71
6	3.06	3.01	2.96	2.92	2.87	2.83	2.78	2.74	2.69	2.64	2.60	2.55	2.51	2.39	2.28	2.17	2.05
7	3.56	3.51	3.46	3.40	3.35	3.30	3.25	3.19	3.14	3.09	3.03	2.98	2.93	2.79	2.66	2.53	2.39
8	4.07	4.01	3.95	3.89	3.83	3.77	3.71	3.65	3.59	3.53	3.47	3.40	3.34	3.19	3.04	2.89	2.74
9	4.58	4.51	4.45	4.38	4.31	4.24	4.17	4.10	4.04	3.97	3.90	3.83	3.76	3.59	3.42	3.25	3.08

[1]) Vgl. Creydt. Vereinszeitschr. **1887**, 153; Herzfeld und Dammüller, ebenda **1888**, 742; Herzfeld, ebenda **1890**, 194.

[2]) Vereinszeitschr. **1890**, 200.

[3]) Siehe Lippmann, Chemie der Zuckerarten **1904**, 1659; Baumann, Vereinszeitschr. **1898**, 780.

S =	85	80	75	70	65	60	55	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5
20 — t = 1	0.32	0.30	0.29	0.27	0.25	0.23	0.21	0.19	0.17	0.15	0.13	0.11	0.10	0.08	0.06	0.04	0.02
2	0.65	0.61	0.57	0.53	0.49	0.46	0.42	0.38	0.34	0.30	0.27	0.23	0.19	0.15	0.11	0.08	0.04
3	0.97	0.91	0.86	0.80	0.74	0.68	0.63	0.57	0.51	0.46	0.40	0.34	0.29	0.23	0.17	0.11	0.06
4	1.29	1.22	1.14	1.06	0.99	0.91	0.84	0.76	0.68	0.61	0.53	0.46	0.38	0.30	0.23	0.15	0.08
5	1.62	1.52	1.43	1.33	1.24	1.14	1.05	0.95	0.86	0.76	0.67	0.57	0.48	0.38	0.29	0.19	0.10
6	1.94	1.82	1.71	1.60	1.48	1.37	1.25	1.14	1.03	0.91	0.80	0.68	0.57	0.46	0.34	0.23	0.11
7	2.26	2.13	2,00	1.86	1.73	1.60	1.46	1.33	1.20	1.06	0.93	0.80	0.67	0.53	0.40	0.27	0.13
8	2.58	2.43	2.28	2.13	1.98	1.82	1.67	1.52	1.37	1.22	1.06	0.91	0.76	0.61	0.46	0.30	0.15
9	2.91	2.74	2.57	2.39	2.22	2.05	1.88	1.71	1.54	1.37	1.20	1.03	0.86	0.68	0.51	0.34	0.17

B. Zucker nach Clerget.

$$Z = \frac{100 \,.\, S}{132.66} = 0{,}75380 \,.\, S$$

0.75380

1	0.7538	6	4.5228	10	7.5380
2	1.5076	7	5.2766	11	8.2918
3	2.2614	8	6.0304	12	9.0456
4	3.0152	9	6.7842	13	9.7994
5	3.7690				

C. Zucker und Raffinose nach den Formeln:

$$Z = \frac{0.5188 \,.\, P - I_{20}}{0.845} = 0.61396 \,.\, P - 1.18343 \,.\, I_{20}$$

$$R = \frac{P - Z}{1.85} = 0.5445 \,.\, (P - Z)$$

$$Z = \frac{0.5124 \,.\, P - I_{20}}{0.839} = 0.61073 \,.\, P - 1.19190 \,.\, I_{20}$$

	0.61396		1.18343		0.5405		0.61073		1.19190
1	0.6140	1	1.1834	1	0.541	1	0.6107	1	1.1919
2	1.2279	2	2.3669	2	1.081	2	1.2215	2	2.3838
3	1.8419	3	3.5503	3	1.622	3	1.8322	3	3.5757
4	2.4558	4	4.7337	4	2.162	4	2.4429	4	4.7676
5	3.0698	5	5.9172	5	2.703	5	3.0537	5	5.9595
6	3.6838	6	7.1006	6	3.243	6	3.6644	6	7.1514
7	4.2977	7	8.2840	7	3.784	7	4.2751	7	8.3433
8	4.9117	8	9.4674	8	4.324	8	4.8858	8	9.5352
9	5.5256	9	10.6509	9	4.865	9	5.4966	9	10.7271
10	6.1396	10	11.8343	10	5.405	10	6.1073	10	11.9190

Polarisationsflüssigkeit zu 1 L. auf, neutralisiert davon 25 ccm (= 0,1625 g Substanz) mit 25 ccm einer Sodalösung, die 1,7 g wasserfreie Soda im Liter enthält, und verfährt dann weiter, wie S. 22 angegeben wurde.

C. Bestimmung des Wasser- und Nichtzuckergehaltes.

Die direkte Ermittelung der Trockensubstanz geschieht durch Einwiegen von 3 g Substanz nebst 50 g Sand und Trocknen in der Luftleere bei 105—110°.

Die Bestimmung des Wassergehaltes kann in sehr einfacher und rasch ausführbarer Weise mit Hilfe der neuerdings sehr verbesserten refraktometrischen Methode erfolgen; der von der Firma Zeiß in Jena zu beziehende Abbesche Refraktometer erfordert nämlich zu seiner Beschickung nur 2—3 Tropfen der zu prüfenden Zuckerlösung, die zwischen seine beiden Prismen gebracht und der, jedem Apparate beiliegenden, genauen Vorschrift gemäß untersucht werden. Unter Benützung eines die Prismen umspülenden Wasserstromes, dessen Temperatur mittels eines genauen Thermometers auf 20° C gehalten wird, läßt sich die kleine Menge der Zuckerlösung rasch auf die Normaltemperatur von 20° bringen, worauf der Brechungsindex sofort abgelesen wird; der von Main[1]) ausgearbeiteten Tabelle X ist sodann der entsprechende Gehalt an Wasser bzw. Trockensubstanz unmittelbar zu entnehmen. Lassen die Umstände das Innehalten der Temperatur von 20° C nicht zu, so stellt man bei jeder Ablesung die jeweilige Temperatur des die Prismen umspülenden Wassers fest und kann dann gemäß einer von Stanek[2]) aufgestellten Tabelle XI die gefundenen Werte korrigieren. Werden die Prismen gleich nach dem Gebrauch mit etwas Filtrierpapier gereinigt und mit einem weichen Tuche abgetrocknet, so ist der Apparat sofort wieder gebrauchsfähig.

Die Resultate stimmen bei reineren Zuckersäften fast genau mit der wirklichen Trockensubstanz überein, bei unreinen Lösungen werden sie jedenfalls weitaus weniger durch die Gegenwart der Nichtzuckerstoffe beeinflußt als bei Benutzung der Brix-Spindel oder der Mohr-Westphalschen Wage und fallen daher für alle Zwecke der Praxis genügend genau aus.

Tabelle X.

Mains Tabelle zur Wasserbestimmung in Zuckerlösungen mittels des Abbeschen Refraktometers.

Brechungs-Index bei 20° C	% Wasser	Brechungs-Index bei 20° C	% Wasser	Brechungs-Index bei 20° C	% Wasser	Brechungs-Index bei 20° C	% Wasser
1.3330	100	1.3338	99.4	1.3347	98.8	1.3355	98.2
1.3331	99.9	1.3340	99.3	1.3348	98.7	1.3357	98.1
1.3333	99.8	1.3341	99.2	1.3350	98.6	1.3358	98
1.3334	99.7	1.3343	99.1	1.3351	98.5	1.3359	97.9
1.3336	99.6	1.3344	99	1.3352	98.4	1.3361	97.8
1.3337	99.5	1.3345	98.9	1.3354	98.3	1.3362	97.7

[1]) Int. Sugar Journ. 9, 481; 1907.

[2]) Böhmische Zeitschr. f. Zuckerind. Bd. 33, 153; 1908; eine Korrektionstafel auch für den sog. Eintauch-Refraktometer s. ebenda 34, 501; 1910.

Bestimmung von Wasser in Zuckerlösungen.

Brechungs-Index bei 20° C	% Wasser	Brechungs-Index bei 20° C	% Wasser	Brechungs-Index bei 20° C	% Wasser	Brechungs-Index bei 20° C	% Wasser
1.3364	97.6	1.3438	95.5	1.3516	87.4	1.3599	82.3
1.3365	97.5	1.3439	92.4	1.3518	87.3	**1.3600**	82.2
1.3366	97.4	1.3441	92.3	1.3519	87.2	1.3602	82.1
1.3368	97.3	1.3442	92.2	1.3521	87.1	1.3604	82
1.3369	97.2	1.3444	92.1	1.3522	87	1.3605	81.9
1.3371	97.1	1.3445	92	1.3524	86.9	1.3607	81.8
1.3372	97	1.3447	91.9	1.3526	86.8	1.3609	81.7
1.3373	96.9	1.3448	91.8	1.3527	86.7	1.3610	81.6
1.3375	96.8	1.3450	91.7	1.3529	86.6	1.3612	81.5
1.3376	96.7	1.3451	91.6	1.3530	86.5	1.3614	81.4
1.3378	96.6	1.3453	91.5	1.3532	86.4	1.3615	81.3
1.3379	96.5	1.3454	91.4	1.3533	86.3	1.3617	81.2
1.3380	96.4	1.3456	91.3	1.3535	86.2	1.3619	81.1
1.3382	96.3	1.3457	91.2	1.3537	86.1	1.3620	81
1.3383	96.2	1.3459	91.1	1.3538	86	1.3622	80.9
1.3385	96.1	1.3460	91	1.3540	85.9	1.3624	80.8
1.3386	96	1.3462	90.9	1.3541	85.8	1.3625	80.7
1.3387	95.9	1.3463	90.8	1.3543	85.7	1.3627	80.6
1.3389	95.8	1.3465	90.7	1.3545	85.6	1.3629	80.5
1.3390	95.7	1.3466	90.6	1.3546	85.5	1.3630	80.4
1.3392	95.6	1.3468	90.5	1.3548	85.4	1.3632	80.3
1.3393	95.5	1.3469	90.4	1.3549	85.3	1.3634	80.2
1.3394	95.4	1.3471	90.3	1.3551	85.2	1.3635	80.1
1.3396	95.3	1.3472	90.2	1.3552	85.1	1.3637	80
1.3397	95.2	1.3474	90.1	1.3554	85	1.3639	79.9
1.3399	95.1	1.3475	90	1.3556	84.9	1.3640	79.8
1.3400	95	1.3477	89.9	1.3557	84.8	1.3642	79.7
1.3402	94.9	1.3478	89.8	1.3559	84.7	1.3644	79.6
1.3403	94.8	1.3480	89.7	1.3561	84.6	1.3645	79.5
1.3405	94.7	1.3481	89.6	1.3562	84.5	1.3647	79.4
1.3406	94.6	1.3483	89.5	1.3564	84.4	1.3649	79.3
1.3408	94.5	1.3484	89.4	1.3566	84.3	1.3650	79.2
1.3409	94.4	1.3486	89.3	1.3567	84.2	1.3652	79.1
1.3411	94.3	1.3488	89.2	1.3569	84.1	1.3654	79
1.3412	94.2	1.3489	89.1	1.3571	84	1.3655	78.9
1.3414	94.1	1.3491	89	1.3572	83.9	1.3657	78.8
1.3415	94	1.3492	88.9	1.3574	83.8	1.3659	78.7
1.3417	93.9	1.3494	88.8	1.3576	83.7	1.3661	78.6
1.3418	93.8	1.3496	88.7	1.3577	83.6	1.3662	78.5
1.3420	93.7	1.3497	88.6	1.3579	83.5	1.3664	78.4
1.3421	93.6	1.3499	88.5	1.3581	83.4	1.3666	78.3
1.3423	93.5	**1.3500**	88.4	1.3582	83.3	1.3667	78.2
1.3424	93.4	1.3502	88.3	1.3584	83.2	1.3669	78.1
1.3426	93.3	1.3503	88.2	1.3586	83.1	1.3671	78
1.3427	93.2	1.3505	88.1	1.3587	83	1.3672	77.9
1.3429	93.1	1.3507	88	1.3589	82.9	1.3674	77.8
1.3430	93	1.3508	87.9	1.3591	82.8	1.3676	77.7
1.3432	92.9	1.3510	87.8	1.3592	82.7	1.3677	77.6
1.3433	92.8	1.3511	87.7	1.3594	82.6	1.3679	77.5
1.3435	92.7	1.3513	87.6	1.3596	82.5	1.3681	77.4
1.3436	92.6	1.3515	87.5	1.3597	82.4	1.3682	77.3

Bestimmung von Wasser in Zuckerlösungen.

Brechungs-Index bei 20° C	% Wasser	Brechungs-Index bei 20° C	% Wasser	Brechungs-Index bei 20° C	% Wasser	Brechungs-Index bei 20° C	% Wasser
1.3684	77.2	1.3773	72.1	1.3865	67	1.3961	61.9
1.3686	77.1	1.3774	72	1.3867	66.9	1.3963	61.8
1.3687	77	1.3776	71.9	1.3869	66.8	1.3965	61.7
1.3689	76.9	1.3778	71.8	1.3871	66.7	1.3967	61.6
1.3691	76.8	1.3780	71.7	1.3873	66.6	1.3969	61.5
1.3692	76.7	1.3782	71.6	1.3874	66.5	1.3970	61.4
1.3694	76.6	1.3783	71.5	1.3876	66.4	1.3972	61.3
1.3696	76.5	1.3785	71.4	1.3878	66.3	1.3974	61.2
1.3697	76.4	1.3787	71.3	1.3880	66.2	1.3976	61.1
1.3699	76.3	1.3789	71.2	1.3882	66.1	1.3978	61
1.3701	76.2	1.3790	71.1	1.3884	66	1.3980	60.9
1.3703	76.1	1.3792	71	1.3885	65.9	1.3982	60.8
1.3704	76	1.3794	70.9	1.3887	65.8	1.3984	60.7
1.3706	75.9	1.3796	70.8	1.3889	65.7	1.3986	60.6
1.3708	75.8	1.3798	70.7	1.3891	65.6	1.3988	60.5
1.3709	75.7	1.3799	70.6	1.3893	65.5	1.3989	60.4
1.3711	75.6	**1.3801**	70.5	1.3895	65.4	1.3991	60.3
1.3713	77.5	1.3803	70.4	1.3896	65.3	1.3993	60.2
1.3714	75.4	1.3805	70.3	1.3898	65.2	1.3995	60.1
1.3716	75.3	1.3806	70.2	**1.3900**	65.1	1.3997	60
1.3718	75.2	1.3808	70.1	1.3902	65	1.3999	59.9
1.3719	75.1	1.3810	70	1.3904	64.9	**1.4001**	59.8
1.3721	75	1.3812	69.8	1.3906	64.8	1.4003	59.7
1.3723	74.9	1.3814	69.9	1.3908	64.7	1.4005	59.6
1.3725	74.8	1.3816	69.7	1.3910	64.6	1.4007	59.5
1.3726	74.7	1.3817	69.6	1.3912	64.5	1.4009	59.4
1.3728	74.6	1.3819	69.5	1.3913	64.4	1.4011	59.3
1.3730	74.5	1.3821	69.4	1.3915	64.3	1.4013	59.2
1.3732	74.4	1.3823	69.3	1.3917	64.2	1.4015	59.1
1.3733	74.3	1.3825	69.2	1.3919	64.1	1.4017	59
1.3735	74.2	1.3827	69.1	1.3921	64	1.4019	58.9
1.3737	74.1	1.3828	69	1.3923	63.9	1.4021	58.8
1.3739	74	1.3830	68.9	1.3925	63.8	1.4022	58.7
1.3741	73.9	1.3832	68.8	1.3927	63.7	1.4024	58.6
1.3742	73.8	1.3834	68.7	1.3929	63.6	1.4026	58.5
1.3744	73.7	1.3836	68.6	1.3931	63.5	1.4028	58.4
1.3746	73.6	1.3838	68.5	1.3932	63.4	1.4030	58.3
1.3748	73.5	1.3839	68.4	1.3934	63.3	1.4032	58.2
1.3749	73.4	1.3841	68.3	1.3936	63.2	1.4034	58.1
1.3751	73.3	1.3843	68.2	1.3938	63.1	1.4036	58
1.3753	73.2	1.3845	68.1	1.3940	63	1.4038	57.9
1.3755	73.1	1.3847	68	1.3942	62.9	1.4040	57.8
1.3757	73	1.3849	67.9	1.3944	62.8	1.4042	57.7
1.3758	72.9	1.3850	67.8	1.3946	62.7	1.4044	57.6
1.3760	72.8	1.3852	67.7	1.3948	62.6	1.4046	57.5
1.3762	72.7	1.3854	67.6	1.3950	62.5	1.4048	57.4
1.3764	72.6	1.3856	67.5	1.3951	62.4	1.4050	57.3
1.3766	72.5	1.3858	67.4	1.3953	62.3	1.4052	57.2
1.3767	72.4	1.3860	67.3	1.3955	62.2	1.4054	57.1
1.3769	72.3	1.3862	67.2	1.3957	62.1	1.4056	57
1.3771	72.2	1.3863	67.1	1.3959	62	1.4058	56.9

Bestimmung von Wasser in Zuckerlösungen.

Brechungs-Index bei 20° C	% Wasser	Brechungs-Index bei 20° C	% Wasser	Brechungs-Index bei 20° C	% Wasser	Brechungs-Index bei 20° C	% Wasser
1.4060	56.8	1.4167	51.6	1.4275	46.4	1.4391	41.2
1.4062	56.7	1.4169	51.5	1.4277	46.3	1.4394	41.1
1.4064	56.6	1.4171	51.4	1.4279	46.2	1.4396	41
1.4066	56.5	1.4173	51.3	1.4281	46.1	1.4398	40.9
1.4068	56.4	1.4176	51.2	1.4283	46	**1.4401**	40.8
1.4070	56.3	1.4178	51.1	1.4285	45.9	1.4403	40.7
1.4071	56.2	1.4180	51	1.4288	45.8	1.4405	40.6
1.4073	56.1	1.4182	50.9	1.4290	45.7	1.4408	40.5
1.4075	56	1.4184	50.8	1.4292	45.6	1.4410	40.4
1.4077	55.9	1.4186	50.7	1.4294	45.5	1.4412	40.3
1.4079	55.8	1.4188	50.6	1.4296	45.4	1.4414	40.2
1.4081	55.7	1.4190	50.5	1.4298	45.3	1.4417	40.1
1.4083	55.6	1.4193	50.4	**1.4300**	45.2	1.4419	40
1.4085	55.5	1.4195	50.3	1.4302	45.1	1.4421	39.9
1.4087	55.4	1.4197	50.2	1.4304	45	1.4424	39.8
1.4089	55.3	1.4199	50.1	1.4306	44.9	1.4426	39.7
1.4091	55.2	**1.4201**	50	1.4309	44.8	1.4428	39.6
1.4093	55.1	1.4203	49.9	1.4311	44.7	1.4431	39.5
1.4095	55	1.4205	49.8	1.4313	44.6	1.4433	39.4
1.4097	54.9	1.4207	49.7	1.4316	44.5	1.4435	39.3
1.4099	54.8	1.4209	49.6	1.4318	44.4	1.4438	39.2
1.4101	54.7	1.4211	49.5	1.4320	44.3	1.4440	39.1
1.4103	54.6	1.4213	49.4	1.4322	44.2	1.4442	39
1.4106	54.5	1.4215	49.3	1.4325	44.1	1.4445	38.9
1.4108	54.4	1.4217	49.2	1.4327	44	1.4447	38.8
1.4110	54.3	1.4220	49.1	1.4329	43.9	1.4449	38.7
1.4112	54.2	1.4222	49	1.4332	43.8	1.4451	38.6
1.4114	54.1	1.4224	48.9	1.4334	43.7	1.4454	38.5
1.4116	54	1.4226	48.8	1.4336	43.6	1.4456	38.4
1.4118	53.9	1.4228	48.7	1.4339	43.5	1.4458	38.3
1.4120	53.8	1.4230	48.6	1.4341	43.4	1.4461	38.2
1.4123	53.7	1.4232	48.5	1.4343	43.3	1.4463	38.1
1.4125	53.6	1.4234	48.4	1.4345	43.2	1.4465	38
1.4127	53.5	1.4236	48.3	1.4348	43.1	1.4468	37.9
1.4129	53.4	1.4238	48.2	1.4350	43	1.4470	37.8
1.4131	53.3	1.4240	48.1	1.4352	42.9	1.4472	37.7
1.4133	53.2	1.4242	48	1.4355	42.8	1.4475	37.6
1.4135	53.1	1.4244	47.9	1.4357	42.7	1.4477	37.5
1.4137	53	1.4246	47.8	1.4359	42.6	1.4479	37.4
1.4140	52.9	1.4248	47.7	1.4362	42.5	1.4482	37.3
1.4142	52.8	1.4250	47.6	1.4364	42.4	1.4484	37.2
1.4144	52.7	1.4253	47.5	1.4366	42.3	1.4486	37.1
1.4146	52.6	1.4255	47.4	1.4368	42.2	1.4489	37
1.4148	52.5	1.4257	47.3	1.4371	42.1	1.4491	36.9
1.4150	52.4	1.4259	47.2	1.4373	42	1.4493	36.8
1.4152	52.3	1.4261	47.1	1.4375	41.9	1.4496	36.7
1.4154	52.2	1.4263	47	1.4378	41.8	1.4498	36.6
1.4156	52.1	1.4265	46.9	1.4380	41.7	**1.4500**	36.5
1.4159	52	1.4267	46.8	1.4382	41.6	1.4503	36.4
1.4161	51.9	1.4269	46.7	1.4385	41.5	1.4505	36.3
1.4163	51.8	1.4271	46.6	1.4387	41.4	1.4507	36.2
1.4165	51.7	1.4273	46.5	1.4389	41.3	1.4509	36.1

Bestimmung von Wasser in Zuckerlösungen.

Brechungs-Index bei 20° C	% Wasser	Brechungs-Index bei 20° C	% Wasser	Brechungs-Index bei 20° C	% Wasser	Brechungs-Index bei 20° C	% Wasser
1.4512	36	1.4635	30.7	1.4764	25.4	1.4898	20.1
1.4514	35.9	1.4637	30.6	1.4767	25.3	**1.4901**	20
1.4516	35.8	1.4639	30.5	1.4769	25.2	1.4904	19.9
1.4519	35.7	1.4642	30.4	1.4772	25.1	1.4906	19.8
1.4521	35.6	1.4644	30.3	1.4774	25	1.4909	19.7
1.4523	35.5	1.4646	30.2	1.4777	24.9	1.4912	19.6
1.4526	35.4	1.4649	30.1	1.4779	24.8	1.4914	19.5
1.4528	35.3	1.4651	30	1.4782	24.7	1.4917	19.4
1.4530	35.2	1.4653	29.9	1.4784	24.6	1.4919	19.3
1.4533	35.1	1.4656	29.8	1.4787	24.5	1.4922	19.2
1.4535	35	1.4658	29.7	1.4789	24.4	1.4925	19.1
1.4537	34.9	1.4661	29.6	1.4792	24.3	1.4927	19
1.4540	34.8	1.4663	29.5	1.4794	24.2	1.4930	18.9
1.4542	34.7	1.4666	29.4	1.4797	24.1	1.4933	18.8
1.4544	34.6	1.4668	29.3	1.4799	24	1.4935	18.7
1.4547	34.5	1.4671	29.2	**1.4802**	23.9	1.4938	18.6
1.4549	34.4	1.4673	29.1	1.4804	23.8	1.4941	18.5
1.4551	34.3	1.4676	29	1.4807	23.7	1.4943	18.4
1.4554	34.2	1.4678	28.9	1.4810	23.6	1.4946	18.3
1.4556	34.1	1.4681	28.8	1.4812	23.5	1.4949	18.2
1.4558	34	1.4683	28.7	1.4815	23.4	1.4951	18.1
1.4561	33.9	1.4685	28.6	1.4817	23.3	1.4954	18
1.4563	33.8	1.4688	28.5	1.4820	23.2	1.4956	17.9
1.4565	33.7	1.4690	28.4	1.4822	23.1	1.4959	17.8
1.4567	33.6	1.4693	28.3	1.4825	23	1.4962	17.7
1.4570	33.5	1.4695	28.2	1.4827	22.9	1.4964	17.6
1.4572	33.4	1.4698	28.1	1.4830	22.8	1.4967	17.5
1.4574	33.3	**1.4700**	28	1.4832	22.7	1.4970	17.4
1.4577	33.2	1.4703	27.9	1.4835	22.6	1.4972	17.3
1.4579	33.1	1.4705	27.8	1.4838	22.5	1.4975	17.2
1.4581	33	1.4708	27.7	1.4840	22.4	1.4978	17.1
1.4584	32.9	1.4710	27.6	1.4843	22.3	1.4980	17
1.4586	32.8	1.4713	27.5	1.4845	22.2	1.4983	16.9
1.4588	32.7	1.4715	27.4	1.4848	22.1	1.4985	16.8
1.4591	32.6	1.4717	27.3	1.4850	22	1.4988	16.7
1.4593	32.5	1.4720	27.2	1.4853	21.9	1.4991	16.6
1.4595	32.4	1.4722	27.1	1.4855	21.8	1.4993	16.5
1.4598	32.3	1.4725	27	1.4858	21.7	1.4996	16.4
1.4600	32.2	1.4727	26.9	1.4860	21.6	1.4999	16.3
1.4602	32.1	1.4730	26.8	1.4863	21.5	**1.5001**	16.2
1.4605	32	1.4732	26.7	1.4865	21.4	1.5004	16.1
1.4607	31.9	1.4735	26.6	1.4868	21.3	1.5007	16
1.4609	31.8	1.4737	26.5	1.4871	21.2	1.5009	15.9
1.4612	31.7	1.4740	26.4	1.4873	21.1	1.5012	15.8
1.4614	31.6	1.4742	26.3	1.4876	21	1.5015	15.7
1.4616	31.5	1.4744	26.2	1.4878	20.9	1.5017	15.6
1.4619	31.4	1.4747	26.1	1.4881	20.8	1.5020	15.5
1.4621	31.3	1.4749	26	1.4883	20.7	1.5022	15.4
1.4623	31.2	1.4752	25.9	1.4886	20.6	1.5025	15.3
1.4625	31.1	1.4754	25.8	1.4888	20.5	1.5028	15.2
1.4628	31	1.4757	25.7	1.4891	20.4	1.5030	15.1
1.4630	30.9	1.4759	25.6	1.4893	20.3	1.5033	15
1.4632	30.8	1.4762	25.5	1.4896	20.2		

Tabelle XI.

Staneks Korrektionstabelle für die mittels des Abbeschen Refraktometers unter und über 20° C gefundenen prozentischen Mengen Wasser.

Temperatur °C	Wassergehalt 95	90	85	80	70	60	50	40	30	25
	Zu dem Wassergehalte ist hinzuzuzählen:									
15	0.25	0.27	0.31	0.31	0.34	0.35	0.36	0.37	0.36	0.36
16	0.21	0.23	0.26	0.27	0.29	0.31	0.31	0.32	0.31	0.29
17	0.16	0.18	0.20	0.20	0.22	0.23	0.23	0.23	0.20	0.17
18	0.11	0.12	0.14	0.14	0.15	0.16	0.16	0.15	0.12	0.09
19	0.06	0.07	0.08	0.08	0.08	0.09	0.09	0.08	0.07	0.05
	Von dem Wassergehalte ist abzuziehen:									
21	0.06	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
22	0.12	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.15	0.14	0.14	0.14
23	0.18	0.20	0.20	0.21	0.21	0.21	0.23	0.21	0.22	0.22
24	0.24	0.26	0.26	0.27	0.28	0.28	0.30	0.28	0.29	0.29
25	0.30	0.32	0.32	0.34	0.36	0.36	0.38	0.36	0.36	0.37
26	0.36	0.39	0.39	0.41	0.43	0.43	0.46	0.44	0.43	0.44
27	0.43	0.46	0.46	0.48	0.50	0.51	0.55	0.62	0.50	0.51
28	0.50	0.53	0.53	0.55	0.58	0.59	0.63	0.70	0.57	0.59
29	0.57	0.60	0.61	0.62	0.66	0.67	0.71	0.78	0.65	0.67
30	0.64	0.67	0.70	0.71	0.74	0.75	0.80	0.86	0.73	0.75

Beispiele:

Beispiele: 1. Bei 15° C seien gefunden 90 % Wassergehalt.
Temperaturkorrektion: + 0,27
Reduzierter Wassergehalt: 90,27 %

2. Bei 17,5° C seien gefunden 90 % Wassergehalt. Temperaturkorrektion: + 0,15. (Das Mittel zwischen 0.12 und 0.18.)

D. Bestimmung des Aschengehaltes.

Diese wird mit 2—3 g des Saftes nach II. D. (S. 49) ausgeführt.

E. Bestimmung des Invertzuckers.

Bei geringeren Mengen verfährt man nach I. C. a) (S. 17), bei größeren nach I. C. b) (S. 20) bzw. I. C. c) (S. 22).

F. Bestimmung der Raffinose (auch neben Invertzucker).

Da die Raffinose nachweislich aus der Rübe stammt, so ist ihre Anwesenheit in allen Produkten der Zuckerfabrikation möglich. Größere Mengen von Raffinose werden sich aber, wegen der großen Löslichkeit dieser Zuckerart, zumeist nur in Endprodukten und Melassen, hauptsächlich aber in den Produkten der Melassenentzuckerung finden. Für die Analyse derartiger Produkte ist die Raffinoseformel ausge-

arbeitet worden, daher ist auch ihre Anwendung zunächst auf solche Substanzen beschränkt, die, ihrer ganzen Herkunft nach, sicherlich oder wenigstens sehr wahrscheinlich Raffinose enthalten. Untersucht man Substanzen anderen Ursprunges nach dieser Formel, so kann man leicht große Irrtümer begehen, weil manche Nichtzuckerstoffe, insbesondere gewisse Überhitzungs- und Zersetzungsprodukte der Zuckerarten, sich optisch der Raffinose analog verhalten, also Raffinose prozentweise vortäuschen können, wo gar keine solche vorhanden ist. Auch wo derartige Stoffe die Raffinose nur begleiten, wird selbstverständlich die Raffinoseformel schon unsicher, ja unter Umständen unanwendbar.

Die optische Raffinosebestimmung erfolgt nach dem Herzfeldschen Verfahren, und neben dem Werte für Rohrzucker, Z, ergibt sich (s. S. 58) der Wert für wasserfreie Raffinose $R = \frac{P - Z}{1,852}$. Außer der optischen Inversionsmethode nach Clerget-Herzfeld sind noch zur quantitativen Bestimmung der Raffinose neben Rohrzucker die Extraktionsmethode von Scheibler[1]) (mittels zuckergesättigten Methylalkohols) und die Schleimsäuremethode von Creydt[2]) vorgeschlagen worden. Beide haben jedoch keinen Eingang in die Praxis gefunden, denn die erstere ist nicht genügend ausgearbeitet, während die letztere zu viel Zeit erfordert (3 Tage) und zudem zwar bei Gemischen von reinem Rohrzucker und reiner Raffinose bis auf einige $^1/_{10}$-Prozente stimmende Zahlen ergibt, bei Zuckern, Sirupen oder Melassen des Fabrikbetriebes aber oft zu großen Differenzen (selbst von einigen ganzen Prozenten) führt. Die Gegenwart anderer, bei der Oxydation gleichfalls Schleimsäure liefernder Stoffe z. B. läßt den Betrag an Schleimsäure viel zu hoch erscheinen; umgekehrt scheidet sich aus sehr unreinen, namentlich an organischen Substanzen reichen Lösungen die Schleimsäure oft überhaupt nicht ab.

Handelt es sich darum, festzustellen, ob z. B. eine optisch als Raffinose bestimmte Substanz wirklich solche ist, so kann die Schleimsäuremethode sehr wertvolle Dienste als Kontrollverfahren leisten; auch hat Ofner[3]) eine besondere, für den raschen Nachweis der Raffinose brauchbare Methode ausgearbeitet; auf die Einzelheiten derartiger, oft sehr schwieriger Bestimmungen einzugehen, fehlt es jedoch hier an Raum.

Nach der Raffinoseformel können, ihrer Herleitung gemäß, nur solche Produkte untersucht werden, die ausschließlich Raffinose und Rohrzucker, jedoch Invertzucker gar nicht oder höchstens in sehr geringen und deshalb bei den Berechnungen zu vernachlässigenden Mengen enthalten. Für den Fall der Anwesenheit größerer Mengen Invertzucker hat Wortmann[4]) eine Methode ausgearbeitet, die aus der

---

[1]) Ber. 18, 1409; 1885.

[2]) Vereinszeitschr. 1887, 153; vgl. Lippmann, Chemie der Zuckerarten, 1904, S. 1652.

[3]) Böhmische Zeitschr. f. Zuckerind. 31, 326; 1907.

[4]) Vereinszeitschr. 1888, 714; 1890, 786.

direkten Polarisation, der Inversionspolarisation und dem nach Meißl-Hiller (vgl. I. C. b), S. 20) unmittelbar bestimmten Invertzuckergehalte die Mengen der genannten drei Bestandteile zu ermitteln gestattet. Nach Baumann[1]) wird jedoch bei größerem Invertzuckergehalte die direkte Polarisation ein zu unsicherer Faktor für die Berechnung, und es ist deshalb folgende Methode vorzuziehen: Man bestimmt in der invertierten Flüssigkeit (s. S. 22) nach Herzfelds Methode (mit 0,1625g Substanz) den Gesamtzucker mittels Fehlingscher Lösung; das hierbei reduzierte Kupfer rührt her: 1. von dem aus der Saccharose durch die Inversion entstandenen und dem ursprünglich bereits vorhandenen Invertzucker, 2. von den ebenfalls reduzierend wirkenden Inversionsprodukten der Raffinose. Neben dieser Ermittelung wird (den oben gegebenen Vorschriften entsprechend) die Inversionspolarisation ausgeführt. Die Berechnung geschieht dann nach folgenden Formeln:

$$\text{I.} \qquad Z = \frac{582{,}98 \times Cu - (I \times F_2)}{0{,}9491 \times F_1 + 0{,}3266 \times F_2}$$

$$\text{II.} \qquad R = 1{,}054 \times I + 0{,}344 \times Z.$$

In diesen bedeutet:

Z: den Gehalt an Rohrzucker + Invertzucker, letzteren als Rohrzucker gerechnet (Gesamtzucker).

R: den Gehalt an wasserfreier Raffinose.

Cu: die insgesamt ausgeschiedene Kupfermenge.

I: die Inversionspolarisation.

F_1: den Reduktionsfaktor der invertierten Saccharose.

F_2: den Reduktionsfaktor der invertierten Raffinose.

Die Reduktionsfaktoren F_1 und F_2 ermittelt man, indem man in den Tabellen zur Berechnung des Rohrzucker-[2]), bzw. Raffinosegehaltes[3]) die gefundene Zahl für Kupfer aufsucht und sie durch die daneben stehende Zahl für Zucker bzw. Raffinose dividiert. Da jedoch die Reduktionsfaktoren nur langsam abnehmen, so braucht man diese Konstanten nicht für jeden Fall zu berechnen, es genügt vielmehr, wenn man dies von 10 zu 10 mg Cu tut. Für die hauptsächlich in Betracht kommenden Kupfermengen von 0,150—0,200 g benutzt man die von Baumann angegebenen vereinfachten Formeln:

Cu =	Z =	
0,150	$248{,}1 \times Cu - 0{,}605 \times I$	$R = 1{,}054 \times I + 0{,}344\, Z.$
0,160	$248{,}4 \times Cu - 0{,}604 \times I$	
0,170	$248{,}7 \times Cu - 0{,}604 \times I$	
0,180	$249{,}2 \times Cu - 0{,}604 \times I$	
0,190	$249{,}7 \times Cu - 0{,}604 \times I$	
0,200	$250{,}0 \times Cu - 0{,}604 \times I$	

[1]) Vereinszeitschr. 1888, 741.

[2]) Vereinszeitschr. 1888, 714; 1890, 786.

[3]) Vereinszeitschr. 1888, 741.

Will man außer dem Gesamtzucker auch die als solche vorhandene Saccharose bestimmen, so führt man noch eine direkte Invertzuckerbestimmung nach Meißl-Hiller (s. S. 20 ff.) aus, wobei man, zur Berechnung des Hillerschen Faktors F, statt der direkten Polarisation den nach obigen Formeln ermittelten Gesamtzuckergehalt benutzt. Von dem so festgestellten Invertzuckergehalte bringt man dann zur Umrechnung auf Saccharose $^1/_{20}$ in Abzug (vgl. die Anmerkung S. 22) und findet, durch Subtraktion der so erhaltenen Zahl von der des Gesamtzuckers, den in der Substanz vorhandenen Rohrzucker.

Zur Erläuterung der obigen Formeln diene folgendes Beispiel:

Ein Sirup ergab bei der Untersuchung:

1. Inversionspolarisation: $I = -8{,}5$;
2. Kupfer nach der Inversion von 0,1625 g Substanz: $Cu = 0{,}184$ g;
3. Kupfer vor der Inversion (direkte Invertzuckerbestimmung) von 2 g Substanz: $Cu_1 = 0{,}250$ g.

Behufs Benutzung der allgemeinen Formel (S. 68) für den Gesamtzucker hätte man aus den entsprechenden Tabellen die Faktoren $F_1 = \frac{184}{93{,}1}$ und $F_2 = \frac{183{,}6}{130}$ zu entnehmen und einzusetzen; man kann jedoch auch, ohne einen wesentlichen Fehler zu begehen, die oben (S. 68) für $Cu = 0{,}180$ angegebene vereinfachte Formel anwenden. Danach ist:

$$Z = 249{,}2 \times 0{,}184 - 0{,}604 \times (-8{,}5) = 50{,}98,$$
$$R = 1{,}054 \times (-8{,}5) + 0{,}344 \times 50{,}98 = 8{,}58.$$

Um das Verhältnis von Saccharose (S) zu Invertzucker (I) zu ermitteln, setzen wir nach Hiller:

$$I = \frac{100 \frac{Cu_1}{2}}{p} = 6{,}25$$

also

$$S + I : I = 50{,}98 : 6{,}25 = 100 : 12$$
$$S : I = 88 : 12$$
$$I = \frac{0\,250 \times 52{,}6}{2} = 6{,}58.$$

Hiervon wird behufs Umrechnung auf Saccharose $^1/_{20}$ in Abzug gebracht und somit 6,25 vom Gesamtzucker abgezogen.

$$S = 50{,}98 - 6{,}25 = 44{,}73.$$

Der untersuchte Sirup enthielt also:

44,73 % Rohrzucker,
6,58 - Invertzucker,
8,58 - Raffinose

G. Bestimmung der Farbe.

Hierfür gilt das unter II. G. (S. 53) Gesagte.

H. Bestimmung der Alkalität.

10 ccm des Saftes werden mit Phenolphtalein-Neutralwasser verdünnt und mit $^1/_{28}$ N.-Säure unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator titriert. Vgl. II. F. (S. 51).

Der Kalkgehalt wird, je nach der Kalkmenge, in 5—15 g des Saftes nach den Angaben auf S. 52 ermittelt.

IV. Füllmassen.

A. Bestimmung der Trockensubstanz bzw. des spezifischen Gewichtes.

Eine genaue Ermittelung der Trockensubstanz bzw. des ihr entsprechenden spezifischen Gewichtes ist allein durch Austrocknen möglich, und dieses ist unerläßlich, wenn die Kenntnis der Trockensubstanz (bzw. der entsprechenden Brixgrade) der Berechnung der Reinheit zugrunde gelegt werden soll, da bei Füllmassen die scheinbaren und wirklichen Reinheiten oft schon sehr erheblich und nicht stets im gleichen Sinne differieren. Die sorgfätigst bereitete Mischung von 2—3 g Füllmasse und 50 g Sand wird 15 Minuten bei 70° vor- und (nach nochmaligem Mengen) 6—8 Stunden bei 105—110° im Luft- oder Vakuum-Trockenschrank fertig getrocknet; bei weiterem Trocknen durch 2 Stunden darf das Gewicht höchstens noch um 0,1 % abnehmen.

Sachs[1]) verfährt in folgender, stets genau gleichbleibender Weise: Man löst 78 g der völlig homogenen Füllmasse (das dreifache Normalgewicht) in 300 ccm Wasser, verrührt 10 ccm der Lösung mit 12—15 g Sand in einem Schälchen und trocknet zunächst bei 100°, dann langsam ansteigend bei 100—107°, bis nach einigen Stunden Gewichtskonstanz erreicht ist. Reagiert eine Füllmasse sauer, was in der Praxis zuweilen vorkommt, so hat man mit einer titrierten Sodalösung zu neutralisieren und deren (bekannten) Trockensubstanzgehalt bei der Berechnung zu berücksichtigen; nach Pellet[2]) kann man sich mit Vorteil statt der Soda auch des Ammoniaks bedienen.

Genaue Ergebnisse, die den durch Austrocknen der Füllmasse ermittelten sehr nahe kommen, kann man mittels des Abbeschen Refraktometers erhalten; die Füllmasse ist zu diesem Zwecke in einer bestimmten Menge Wasser (am besten in einem gleich großen Gewichte) zu lösen und, wie unter III. A. angegeben, zu untersuchen, worauf man

---

[1]) Sucrerie Belge 29, 313; 1901; Österr.-Ungar. Zeitschr. 1901, 366.

[2]) Sucrerie indigène 57, 579; 1901.

unter Berücksichtigung der zugesetzten Wassermenge das Resultat berechnet.

Ist nur eine annähernd genaue Ermittelung des spezifischen Gewichtes einer Füllmasse erforderlich (wie oft im Fabrikbetriebe), so bedient man sich häufig einer pyknometrischen Methode, die ursprünglich von Sidersky[1]) speziell für Melasse angegeben wurde. Die Füllmasse wird hierbei auf dem Wasserbade bis zur Dünnflüssigkeit erwärmt und in diesem Zustande in das trocken gewogene, vorher entsprechend angewärmte Maßkölbchen (ein oberhalb der Marke abgesprengtes 50-ccm-Kölbchen) gebracht; man füllt bis etwas unterhalb der Marke, kühlt auf Normaltemperatur (20° C) ab und wägt. Sodann überschichtet man langsam und sehr vorsichtig, so daß keinerlei Vermischung eintritt, mit Wasser von 20° C bis zur Marke; hat man n ccm Wasser verbraucht, so ist 50 — n das Volumen der angewandten Füllmasse, und da man deren Gewicht ebenfalls ermittelt hat, so läßt sich ihr spezifisches Gewicht ohne weiteres berechnen. Wie man sieht, ist die Genauigkeit des Resultates davon abhängig, daß die eingefüllte Masse völlig homogen, also vor allem frei von Luftblasen ist; dies läßt sich aber nur außerordentlich schwer mit Sicherheit erreichen und erkennen, so daß die Fehlergrenze dieser so beliebten Methode eine keineswegs enge ist, namentlich bei auf Korn gekochten Füllmassen.

Für bloß vergleichende Bestimmungen (z. B. zu Zwecken der täglichen Betriebskontrolle) ist es hinreichend, die Spindelung einer Lösung von 26 g Füllmasse, zu 100 ccm gelöst, zu ermitteln oder jedesmal eine gewisse größere Menge der Füllmasse (z. B. 200 g) in einem tarierten Becherglase oder Metallgefäße in warmem Wasser zu lösen, nach dem Abkühlen auf Normaltemperatur mit noch etwas Wasser auf genau das doppelte Gewicht (also 400 g) zu verdünnen und die Grade Brix dieser Lösung zu bestimmen; man multipliziert das Resultat mit 2 und ersieht das spezifische Gewicht aus Tabelle V. Da man bei diesem Verfahren den Einfluß der Kontraktionsverhältnisse vernachlässigt, so sind die Ergebnisse, auch wenn man stets in genau der nämlichen Weise verfährt, niemals wirklich zuverlässige; außerdem erhält man, je nach dem Grade der Verdünnung, auch beim nämlichen Produkte sehr verschiedene Resultate; es wird sich z. B. die Reinheit fast immer desto höher ergeben, in je größerer Verdünnung die scheinbare Trockensubstanz (bzw. die Grade Brix) ermittelt wurden.

B. Bestimmung des Zuckergehaltes.

Man löst das Normalgewicht der Füllmasse in der Tarierschale mit warmem Wasser, bringt verlustlos in den 100-ccm-Kolben, kühlt ab, klärt mit der nötigen Menge Bleiessig (3—4 ccm) und verfährt zur Ausführung der Polarisation in bekannter Weise; das nämliche gilt für die Ausführung der Inversionsmethode.

---

[1]) Vereinszeitschr. 1881, 192.

C. Bestimmung der Raffinose.

Diese erfolgt nach III. F. (S. 66).

D. Bestimmung des Invertzuckers.

Man verfährt nach den unter I. C. (S. 15) gegebenen Methoden. Löst man 44 g der Füllmasse unter Zusatz von neutralem Bleiacetat zu 200 ccm, versetzt 100 ccm des Filtrates (entsprechend 22 g Füllmasse) mit 10 ccm Sodalösung und verwendet von diesem Filtrate 50 ccm, so entsprechen diese 50 ccm gerade 10 g der ursprünglichen Substanz. Zur Berechnung dient dann die Tabelle I.

E. Bestimmung des Wassergehaltes.

Diese erfolgt wie unter IV. A. angegeben. Den Reinheitsquotienten berechnet man nach II. C. (S. 47).

F. Bestimmung des Aschengehaltes.

3 g der Füllmasse werden nach Scheiblers Methode verascht. Vgl. II. D. (S. 49).

G. Bestimmung der Alkalität.

Zu dieser dienen 10 g der Füllmasse in reichlich verdünnter Lösung nach II. F. (S. 51).

Über die Bestimmung des Kalkgehaltes vgl. III. H. (S. 70).

H. Bestimmung der Farbe.

Hierfür gilt das unter II. G. (S. 53) Gesagte.

I. Bestimmung des Gehaltes an Krystallen.

Von den verschiedenen indirekten Methoden[1]) hat, teils infolge der schwierigen Handhabung, teils wegen der zeitraubenden Arbeitsvorschriften, keine allgemeinen Eingang in die Praxis gefunden. Am angemessensten ist deren Zwecken entschieden die Versuchszentrifuge, da sie Sirup und Kyrstalle unter denselben Bedingungen zu trennen gestattet, die auch im Fabrikbetriebe vorliegen, die Krystalle in jeder gewünschten Reinheit (als Rohzucker oder weißen Krystallzucker) liefert und eine direkte Wägung ermöglicht; eine passende Zentrifuge (auch mit elektrischem Antriebe) nach Konstruktion von Brumme ist durch die Firma F. Rassmus in Magdeburg in guter Ausführung zu beziehen.

---

[1]) Eine Zusammenstellung s. Vereinszeitschr. 1894, 892.

Statt der Zentrifuge bedienen sich manche Fabriken auch geeigneter Nutschvorrichtungen; andere begnügen sich damit, die Krystalle und den Sirup in stets gleichbleibender Weise durch einfaches Abtropfen auf Drahtsieben oder in Drahtdüten nach Möglichkeit voneinander zu trennen.

V. Zucker.

(Rohzucker, raffinierte Zucker, Nachprodukte.)[1]

A. Bestimmung des Zuckergehaltes.

Das Normalgewicht der auf die Temperatur des Arbeitsraumes abgekühlten, gut durchgemischten Probe (26 g) wird in der Tarierschale mit warmem[2]) Wasser gelöst und in den für wahre ccm $\left(s = \frac{20}{4}\right)$ geeichten 100-ccm-Kolben gebracht. Die Klärung der abgekühlten Lösung erfolgt bei Rohzuckern und Nachprodukten durch tropfenweisen Zusatz von Bleiessig bis zum Aufhören der Fällung (bei Erstprodukten etwa 1 ccm, bei Nachprodukten etwa 2—3 ccm; vgl. auch S. 7), sowie durch Zugabe von etwa 1 ccm Tonerdehydratbrei, bei reinen Zuckern allein mit 3—5 ccm Tonerdehydratbrei. Dieser wird nach Scheiblers Vorschrift bereitet, indem man eine nicht zu konzentrierte Lösung von schwefelsaurer Tonerde oder Alaun mit einem Überschuß von Ammoniak versetzt, den Niederschlag absitzen läßt und ihn durch Dekantation oder durch Entfernen der überstehenden Flüssigkeit mittels eines Hebers so lange auswäscht, bis alle Salze und das Ammoniak verschwunden sind, und Lackmuspapier nicht mehr gebläut wird. Den reinen, durchaus homogenen Tonerdebrei verwahrt man in gut verschließbaren Flaschen und schüttelt vor dem Gebrauche stets gründlich um. Nach Baumann[3]) kann man sich Tonerdebrei sehr schnell sofort in reinem Zustande darstellen, indem man mittels des elektrischen Stromes (z. B. jenes einer Beleuchtungsanlage) Wasser unter Anwendung von Aluminiumelektroden zersetzt.

Nach der Klärung wird die auf 20° abgekühlte Zuckerlösung zur Marke aufgefüllt, wobei Schaumblasen durch Ätherdampf oder 1—2 Tropfen absoluten Alkohols niederzuschlagen sind, durchgeschüttelt, in ihrer Gänze filtriert und bei 20° im 200-mm-Rohre polarisiert).

Den wahren Rohrzuckergehalt bei Gegenwart von Raffinose oder (größeren Mengen) Invertzucker bestimmt man nach der auf S. 66 ff. ausführlich besprochenen optischen Inversionsmethode.

---

[1]) Siehedie „Arbeitsvorschrift" des „Instituts für Zuckerindustrie", auch abgedruckt in der „Anweisung" (Berlin 1910, S. 27), sowie die Vorbemerkung auf S. 4.

[2]) Nach den „Beschlüssen der im Dienste der österr.-ungarischen Zuckerindustrie tätigen Chemiker" ist beim Auflösen künstliche Erwärmung unzulässig.

[3]) Korrespondenzblatt 1893, Nr. 10.

B. Bestimmung des Wasser- und Nichtzuckergehaltes.

5 g des Zuckers werden in einer tarierten Nickelschale im Vakuum-Trockenschrank 2—3 Stunden bei 110° C bis zum konstanten Gewichte getrocknet.

Durch Subtraktion der für Zucker + Wasser gefundenen Prozente von 100 erhält man den Gesamtnichtzucker[1]).

C. Bestimmung des Aschengehaltes.

3 g des Zuckers werden nach der Scheiblerschen Methode (siehe S. 49) verascht. Der Gesamtnichtzucker, um den Aschengehalt vermindert, ergibt den organischen Nichtzucker.

Enthalten Zucker, besonders Nachprodukte, erhebliche Mengen mechanischer Verunreinigungen, so löst man zur Bestimmung des wirklichen Aschengehaltes ein abgewogenes Quantum in einer bestimmten Menge Wasser, filtriert, dampft einen aliquoten Teil des Filtrates in dem Veraschungsschälchen ein und verascht dann unter Zusatz von Schwefelsäure. Man kann jedoch auch die Lösung durch ein gewogenes Filter filtrieren und den Rückstand bestimmen. — Bei Handelsanalysen ist jedoch diese Berücksichtigung der mechanischen Verunreinigungen nicht statthaft.

D. Bestimmung des Invertzuckers.

Diese erfolgt nach den unter I. C. (S. 15 ff.) beschriebenen Methoden; ein Gehalt von weniger als 0,05 % Invertzucker kann nicht mit Sicherheit bestimmt werden.

In Österreich-Ungarn erfolgt, gemäß den wiederholt angeführten „Beschlüssen", der qualitative Nachweis von Invertzucker in Rohzuckern mittels Soldainischer Lösung; man löst 10 g des Zuckers in 25 ccm Wasser, versetzt mit 100 ccm der Kupferlösung und kocht 5 Minuten lang auf, vom Beginne des Siedens an gerechnet. Die Soldainische Lösung wird bereitet, indem man 15 g gefälltes Kupfercarbonat und 416 g Kaliumbicarbonat in 1400 ccm Wasser löst oder auch die entsprechende Menge Kupfervitriol in die Kaliumbicarbonatlösung einträgt[2]).

E. Bestimmung der Raffinose.

Der Gehalt an Raffinose wird nach erfolgter Inversion (s. S. 58) aus der S. 59 angegebenen Formel berechnet. Es sei hier nochmals daran erinnert, daß es nach Herzfeld[3]) geboten ist, die Anwendung

---

[1]) Eine Methode zur Wasserbestimmung mittelst des Eintauch-Refractometers schlug Staněk vor (Böhm. Zeitschr. f. Zuckerind. 35, 57; 1910).

[2]) Vereinszeitschr. 1889, 933; 1890, 792.

[3]) Vereinszeitschr. 1890, 167.

der Raffinoseformel auf solche Zucker zu beschränken, in denen von vornherein die Anwesenheit von Raffinose mit Grund vermutet werden kann, also vorzugsweise auf die der Melassenentzuckerung entstammenden Produkte: ferner muß man von einer Bestimmung der Raffinose mittels der einfachen Inversionsmethode in mehr als 2 % Invertzucker enthaltenden Produkten absehen[1]) (vgl. S. 67).

F. Bestimmung der Farbe.

Hierfür gilt das unter II. G. (S. 53) Gesagte.

G. Bestimmung der Alkalität.

Jeder Rohzucker sollte gegen Phenolphtalein, mindestens aber gegen Lackmus deutlich alkalisch reagieren, weil im allgemeinen die Haltbarkeit und Lagerfestigkeit neutraler oder gar saurer Zucker eine sehr geringe ist, und leicht große Verluste entstehen, wenn dergleichen Rohzucker längere Zeit aufbewahrt werden müssen.

Die qualitative Prüfung kann geschehen, indem man einige Krystalle auf rotes Lackmuspapier bringt und mit Wasser befeuchtet, wobei sich an der Berührungsstelle deutliche Blaufärbung ergeben soll. Schärfer ist die Prüfung mittels Phenolphtalein, da viele, mit Lackmus alkalisch oder noch neutral befundene Rohzucker, mit diesem richtiger charakterisierenden Reagens untersucht, schon sauer erscheinen und so ihre minderwertige Beschaffenheit zu erkennen geben. Die quantitative Bestimmung der Alkalität ist selten erforderlich; vorkommenden Falles titriert man 10 g des Zuckers, in einer reichlichen Menge neutralen Wassers gelöst, mit der $^1/_{28}$ Normalsäure.

Was die besonderen Handelsgebräuche einzelner Länder anbelangt, so schreiben in Österreich-Ungarn die „Beschlüsse“ vor[2]), Lackmus als Indikator anzuwenden und genau anzugeben, ob der Zucker alkalisch, sauer, oder neutral reagiert. In Deutschland steht zurzeit eine zwischen den Zuckerfabrikanten und Zuckerhändlern vereinbarte, von Herzfeld[3]) ausgearbeitete Vorschrift in Kraft, zu deren Innehaltung sich die für den Zuckerhandel tätigen Handelschemiker verpflichtet haben. Der Wortlaut dieser vielumstrittenen Vorschrift, auf deren Kritik an dieser Stelle natürlich nicht eingegangen werden kann, ist nachstehender:

„Zur Ausführung der Alkalitätsbestimmung benötigt man einer Reihe von Flüssigkeiten, deren Herstellung zunächst beschrieben werden soll.

---

[1]) Vgl. die Ausführungsbestimmungen z. Zuckersteuergesetz v. 27. Mai 1896, § 2, Absatz 5 und Anlage B. II.

[2]) Österr.-Ungar. Zeitschr. **1901**, 666.

[3]) Vereinszeitschr. **1902**, 115, vgl. **1907** (I), 246 ff.

1. Eine konzentrierte Phenolphtaleinlösung. Die konzentrierte Phenolphtaleinlösung wird hergestellt durch Lösen käuflichen Phenolphtaleins in 90 proz. Alkohol, und zwar im Verhältnis 1 : 30.

Bei der Untersuchung sollen von dieser Lösung auf je 100 ccm Flüssigkeit 2 Tropfen genommen werden.

Das käufliche Phenolphtalein ist mehr oder weniger sauer reagierend, worauf jedoch keinerlei Rücksicht genommen wird. Die Phenolphtaleinlösung wird nicht neutral oder schwach alkalisch gemacht.

2. Das Lösungswasser. Zur Bereitung des Lösungswassers wird eine größere Menge frisch ausgekochten destillierten Wassers mit $^1/_{2000}$ seines Volumens an Phenolphtaleinlösung (also z. B. 10 L. Wasser mit 5 ccm der Phenolphtaleinlösung) versetzt und darauf mit Natronlauge so stark alkalisch gemacht, bis eine anhaltende deutliche Rotfärbung der Flüssigkeit eintritt. Da diese Rotfärbung nach 1—3 Tagen wieder verschwindet, soll man immer nur eine für einen solchen Zeitraum ausreichende Menge des Lösungswassers herstellen. Dasselbe muß jedoch immer mehrere Stunden vor dem Gebrauch bereitet worden sein.

3. Die Probesäure. Die Probesäure wird so eingestellt, daß 1 ccm derselben einer Kalkalkalität von 0,0001 entspricht. Man stellt die Lösung mit genügender Genauigkeit her, indem 36 ccm $^1/_1$ Normalschwefelsäure mit Wasser bis zu einem Volumen von 10 Liter verdünnt werden.

4. Die Probelauge. Als Probelauge dient Natronlauge, welche derartig verdünnt ist, daß, wie bei der Schwefelsäure, 1 ccm einer Kalkalkalität von 0,0001 entspricht. Für den vorliegenden Zweck genügt es, die entsprechend verdünnte Natronlauge gegen die, wie oben angegeben, bereitete Probesäure einzustellen.

5. Die Alkalitätsbestimmung. Für die Prüfung des Rohzuckers auf Alkalität wägt man sich einerseits 10 g Rohzucker ab, andererseits mißt man 100 ccm des schwach geröteten Lösungswassers, dessen Bereitung unter 2. beschrieben wurde, ab und neutralisiert dasselbe in einer weißen Porzellanschale zunächst möglichst genau bis zur Farblosigkeit mit der unter 3. beschriebenen Probesäure. Darauf setzt man so viel von der Probelauge hinzu, daß die Flüssigkeit wiederum schwach rötlich gefärbt erscheint.

Die Färbung soll jedoch nur so stark sein, daß sie durch Zusatz eines Kubikzentimeters der Probesäure wieder zum Verschwinden gebracht werden kann.

Nunmehr werden ohne Verzug die bereits vorher abgewogenen 10 g Rohzucker in der Flüssigkeit aufgelöst. B l e i b t d i e R o t f ä r b u n g d e s W a s s e r s b e i m L ö s e n d e s Z u c k e r s b e s t e h e n, o d e r w i r d s i e s t ä r k e r, s o i s t d e r Z u c k e r a l k a l i s c h, v e r s c h w i n d e t d i e s e l b e, s o i s t e r s a u e r.

In Zweifelsfällen überzeugt man sich durch Titrieren mit Probesäure oder Probelauge, nach welcher Richtung der Farbenumschlag eintritt.

Bei dunklen Zuckern genügen in der Regel 100 ccm des Lösungswassers nicht, es muß vielmehr so viel Wasser verwendet werden, bis die Zuckerlösung hell genug erscheint, um die Titration ausführen zu können.

Schließlich sei ausdrücklich bemerkt, daß bei Anwendung dieser Methode die neutralen Zucker mit zu den alkalischen gerechnet werden."

H. Prüfung auf schweflige Säure.

Zur Entfärbung oder Reinigung der Rübensäfte wird häufig schweflige Säure benutzt, wobei nicht selten kleinere oder größere Mengen schwefligsaurer Salze in die Rohzucker übergehen, während zuweilen sogar freie Schwefligsäure vorhanden ist. Wird der Nachweis dieser Verbindungen verlangt, so löst man 10 g des Zuckers in ca. 30 ccm Wasser und fügt ein Stückchen chemisch reinen Zinks oder etwas Magnesiumdraht und 5 ccm chemisch reiner Salzsäure hinzu; bei Gegenwart von schwefliger Säure wird dann Schwefelwasserstoff entwickelt, der sich oft schon durch den Geruch, jedenfalls aber durch die Bräunung eines mit Bleizuckerlösung befeuchteten Filtrierpapiers zu erkennen gibt; ein sog. blinder Versuch, ohne Zuckerzusatz, dient zur Kontrolle. Nach Davidsen[1]) löst man 1—1,5 g Zucker in ca. 2 ccm sehr verdünnter Stärkelösung und setzt einige Tropfen Jodsäurelösung hinzu: auftretende Blaufärbung deutet auf Anwesenheit von schwefliger Säure hin.

Die quantitative Bestimmung der Sulfite nimmt Sachs[2]) nach einer etwas abgeänderten Methode Pellets vor. Man versetzt 100 ccm der 10—15 proz. Lösung mit etwas Essigsäure und einigen cg Natriumbicarbonat, titriert mit Jodlösung (1 ccm = 0,01 g Jod) unter Anwendung von Stärkelösung als Indikator und betrachtet (da 127 g Jod 126 g Na_2SO_3 entsprechen) die Menge verbrauchten Jodes als gleich jener der Sulfite; zur Kontrolle stellt man einen Parallelversuch mit einer bestimmt sulfitfreien Substanz an.

I. Bestimmung des Gehaltes an Krystallen.

Hierfür sind die unter IV. 1. (S. 72) beschriebenen Methoden anwendbar; die Gleichmäßigkeit bzw. Verschiedenheit der Korngrößen läßt sich mittels Normalsiebsätzen zahlenmäßig feststellen.

Das sehr beachtenswerte Auswaschverfahren von Koydl[3]) hat bisher keinen Eingang in die große Praxis gefunden.

---

[1]) Chem.-Ztg. 11, Rep. 204; 1887.
[2]) Österr.-Ungar. Zeitschr. 1901, 366.
[3]) Ebenda 35, 277; 1906, und 37, 634; 1908.

K. Berechnung des Rendements.

Unter „Rendement“ oder Raffinationswert versteht man eine Zahl, die angeben soll, welche Menge an krystallisierter weißer Ware durch Raffination eines Rohzuckers zu gewinnen oder „auszubringen“ sei. Wenngleich es feststeht, daß die Ermittelung des sog. Rendements sowohl in wissenschaftlicher wie in praktischer Hinsicht keinerlei Wert besitzt, so hat der Handel dennoch das sog. „Aschenrendement“ allgemein angenommen und beibehalten. Man berechnet dieses Rendement, indem man von der Polarisation den fünffachen Aschengehalt abzieht und dabei von der Annahme ausgeht, daß allein der Aschengehalt melassenbildend wirke, daß je 1 Teil Asche 5 Teile Zucker am Krystallisieren hindere, und daß die physikalischen Eigenschaften des Rohzuckers sowie die Art des Raffinationsprozesses keinen Einfluß auf die Ausbringbarkeit hätten. Alle diese Voraussetzungen sind allgemein als unrichtig anerkannt, und der Handel behält das Aschenrendement nur deshalb bei, weil Zucker und Asche rasch und ohne allzugroße Differenzen bestimmt werden können.

Ein etwa vorhandener Invertzuckergehalt kommt jedoch bei der Rendementsberechnung ebenfalls in Betracht; die Faktoren, mit denen er multipliziert und vom Aschenrendement abgezogen werden soll, stehen jedoch nicht allerorten gleichmäßig fest und sind überhaupt ebenfalls rein willkürlich.

Das sog. „neue Rendement“, dessen Berechnung erfolgte, indem man vom Polarisationsbetrage das Produkt (Gesamtnichtzucker × 2,25) in Abzug brachte, hat sich im Handel nicht behaupten können.

VI. Melasse. Abläufe. Muttersirupe.

A. Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Die genaue Ermittelung des spezifischen Gewichtes geschieht mit Hilfe des Pyknometers. Vor dem Einfüllen in dieses ist es jedoch erforderlich, die mechanischen Verunreinigungen aller Art aus der Masse zu entfernen und sie durch Erwärmen (das aber bei Muttersirupen erst nach dem Abnutschen von der Füllmasse erfolgen darf) luftfrei und genügend leichtflüssig zu machen. Man bedient sich zu diesem Zwecke eines durch einen Glasstab verschlossenen Trichters, den man mit Melasse beschickt und in ein geeignetes, mit siedendem Wasser gefülltes Gefäß (Wasserbad) einhängt; nach einiger Zeit wird die Melasse dünnflüssiger, und die eingeschlossenen Luftblasen steigen an die Oberfläche empor, wo sie mit dem größten Teil der Verunreinigungen einen zähen, dichten Schaum bilden, während Sandteilchen u. dgl. sich auf dem Boden absetzen. Nach längstens 30 Minuten hebt man den Trichter von dem Wasserbade ab und läßt, nach Entfernung des zuerst auslaufenden

Anteiles, die Melasse in dünnem Strahle in das vorher leicht erwärmte Pyknometer fließen. Um dem Übelstande der Wasserverdunstung bei lang andauerndem Erwärmen stark lufthaltiger Melassen zu begegnen, wird ein verschließbarer kupferner Melasseentlufter mit Doppelwandung und Abflußhahn empfohlen[1]), der sich gut bewährt hat.

Bei Anwendung eines 50-ccm-Kölbchens als Pyknometer erfolgt die Bestimmung des spezifischen Gewichtes nach der bereits auf S. 71 beschriebenen Methode von Sidersky. Für den vorliegenden besonderen Zweck hat Boot[2]) eine Modifikation vorgeschlagen: Man füllt hierbei das 50-ccm-Kölbchen nach dem Erkalten nicht mit Wasser, sondern mit einer Lösung von kohlensaurem Kalium von 35,45 % = 1,400 spez. Gewicht auf und wägt. Das gefundene Nettogewicht, mit 2 multipliziert, ergibt unmittelbar das spezifische Gewicht der Melasse, und zwar desto genauer, je weniger es vom annähernden Durchschnittswert 1,400 abweicht.

Resultate von fast wissenschaftlicher Genauigkeit liefert die Methode von Genieser[3]). Sie vermeidet das vorherige Entluften der Melasse und die Ungenauigkeit des Abmessens, indem die mäßig angewärmte und mittels Durchseihens durch ein Drahtnetz von Unreinigkeiten befreite Melasse im Kölbchen selbst entluftet und die Menge des über die Melasse geschichteten Wassers nicht durch Messen, sondern durch Wägen ermittelt wird. Das bei der Entluftung entweichende Wasser kann hierbei offenbar keinen Fehler verursachen, da das Kölbchen schließlich wieder mit Wasser gefüllt und die Gewichtszunahme gegenüber der ursprünglichen, nicht erhitzten Melasse bestimmt wird.

Baumann[4]) empfiehlt das Verfahren von Genieser unter Anwendung eines von ihm angegebenen Pyknometers (Fig. 4)[5]). Dieses ist ein zylindrisches Kölbchen von ca. 30 ccm Inhalt, verschlossen mittels eines durchbohrten Glasstopfens, der oben zu einer etwa 2 cm langen Kapillarröhre verjüngt ist. Auf letztere ist eine kleine Glaskappe aufgeschliffen. Um den Inhalt des Pyknometers zu ermitteln, füllt man es nach Abnahme des Stopfens mit Wasser von 20° C und setzt dann den Stopfen ein, wobei das überschüssige Wasser herausgedrängt und die Kapillare mit Wasser gefüllt wird; eine auf dem Röhrchen befindliche kleine Wasserkuppe wischt man glatt ab, setzt die Glaskappe auf, trocknet ab und wägt. Nun füllt man das trockene Gläschen zu $\frac{1}{2}$—$\frac{2}{3}$ mit Melasse (ohne sie vorher entluftet zu haben), ermittelt das Gewicht und stellt dann das Kölbchen in ein siedendes Wasserbad, um die Luftblasen zu vertreiben. Die Melasse im Kochsalzbade bis zum völligen Sieden zu erhitzen, wie Genieser rät, ist wegen der Möglichkeit eintretender Zersetzungen nicht zu empfehlen. Sobald der Sirup frei

---

1) Korrespondenzblatt 1893, Nr. 9.

2) Vereinszeitschr. 1897, 455.

3) Deutsche Zuckerindustrie 1890, 168.

4) Korrespondenzblatt 1891, Nr. 1.

5) Die Pyknometer können durch das Vereinslaboratorium in Berlin bezogen werden.

von Luftblasen ist und nur auf der Oberfläche feinen Schaum zeigt, kühlt man auf Normaltemperatur ab, füllt mit Wasser von 20° nach, verschließt das Pyknometer, wie oben angegeben, wägt und berechnet aus dem Ergebnisse das Volumen der Melasse.

Die dem gefundenen spezifischen Gewichte entsprechenden Grade Brix oder Baumé werden aus Tabelle V entnommen; da der Nichtzucker der Melasse die Befunde in hohem Grade beeinflußt, so ist die Benutzung dieser für reine Zuckerlösungen ermittelten Tabelle freilich eine willkürliche und rein konventionelle.

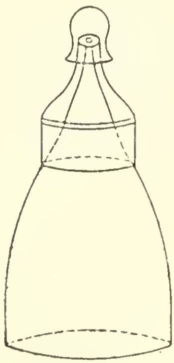


Fig. 4.

Die Untersuchung mittels des Abbeschen Refraktometers auf Trockensubstanz bzw. spezifisches Gewicht läßt sich bei sehr dunklen Produkten nicht immer ohne weiteres ausführen, da die Ablesung infolge der Färbung der Lösung schwierig wird, und es ist daher häufig eine Verdünnung der Melassen oder Sirupe notwendig, am besten auf ihr doppeltes Gewicht.

Die beim Verdünnen mit Wasser eintretenden und oft recht störenden Kontraktionen lassen sich vermeiden, wenn man nach Tischtschenko[1]) anstatt des Wassers konzentrierte reine Zuckerlösung (von etwa 50%) benützt, denn ein Gemenge von z. B. gleichen Teilen Melasse und 50 proz. Zuckerlösung ist nicht nur stets hell genug, sondern besitzt auch eine entsprechend erhöhte Reinheit, die wieder genauere Resultate gewährleistet; die Menge des zugesetzten Zuckers ist natürlich bei der Ausrechnung in Anschlag zu bringen.

Die Bestimmung der Brixgrade durch die praktisch bequeme, aber weniger genaue „Verdünnungsmethode", wie sie in den Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetze (Anlage A. 2a) vorgeschrieben und für viele Zwecke (z. B. für die des Melassenhandels) auch ausreichend ist, wird in der nämlichen Weise wie bei den Füllmassen vorgenommen.

B Bestimmung des Zuckergehaltes.

a) Zur direkten Polarisation wägt man das halbe Normalgewicht (13 g) in der tarierten Neusilberschale ab, verrührt in dieser mit warmem Wasser und spült in den 100-ccm-Kolben. Zur Klärung sind mindestens 7—8, oft bis 10 ccm Bleiessig erforderlich. Nach dem Auffüllen zur Marke wird gut durchgeschüttelt, völlig klar filtriert und polarisiert. Das Ergebnis ist mit 2 zu multiplizieren. Der Ersatz des Bleiessigs durch andere Mittel hat sich bisher nicht bewährt, doch ist auch hier, nach Prinsen-Geerligs und F. Sachs, stets nur das erforderliche Minimum zuzufügen, und zwar zur neutralen oder schwach sauren

[1]) Vereinszeitschr. 59, 103; 1909.

Lösung, die im Bedarfsfalle durch Sodalösung wieder entbleit wird [1]).

b) Die Ermittelung des wahren Rohrzuckergehaltes neben Invertzucker und Raffinose erfolgt genau in der unter III. B. S. 58 ff. beschriebenen Weise nach der optischen Inversionsmethode. Die für die Berechnung erforderlichen Formeln sind in Tabelle IX wiedergegeben.

Enthalten Melassen (und ähnliche Substanzen) große Mengen gewisser Salze, namentlich auch organischer, so kann es vorkommen, daß die vollständige Inversion gemäß der üblichen Vorschrift binnen fünf Minuten nicht gelingt; in solchen Fällen erhöht man nach Hinze [2]) die Menge der Salzsäure auf 6 ccm und steigert nach Koydl [3]) die Temperatur auf 75—80°. Über die Inversion nach der Methode von Andrlik und Stanek siehe unten bei „Osmosewasser".

Melassen (und ähnliche Substanzen), die einen hohen Gehalt an Raffinose besitzen, wie er z. B. den Produkten der Melassenentzuckerung eigen ist, können in der Regel ohne Entfärbung mittels gereinigter Knochenkohle oder Blutkohle nicht untersucht werden. Diese Zusätze bedingen jedoch, nach den Untersuchungen von Reinhardt [4]) und Wiske [5]), infolge gewisser Absorptionserscheinungen [6]) oft beträchtliche Differenzen, die einer Korrektur bedürfen: die Fehler werden erfahrungsgemäß in einer für praktische Zwecke genügenden Weise ausgeglichen, wenn man, etwa von 3 % Raffinosegehalt an und unabhängig vom Zuckergehalte der Lösung, von der nach der Inversion gefundenen Linksdrehung für jedes Prozent Raffinose 0,1 % absetzt. Angenommen ist hierbei, daß auf die das halbe Normalgewicht enthaltende Lösung 3 g reinster Kohle 5 Minuten lang zur Einwirkung gelangten.

Betreffs der Anwendung basischen Bleinitrates als Klärmittel siehe unten bei „Osmosewasser".

C. Bestimmung des Wasser- bzw. Nichtzuckergehaltes.

Die „wirkliche" Trockensubstanz wird in derselben Weise wie bei den Füllmassen bestimmt, wobei man auf 2—3 g Substanz 50—75 g Sand zu nehmen hat [7]). Die Differenz zwischen Trockensubstanz und Zucker ergibt die Menge des Gesamtnichtzuckers. Über die Berechnung des „wirklichen" und des „scheinbaren" Reinheitsquotienten vgl. II. C. S. 47. Über die refraktometrische Trockensubstanz-Bestimmung, deren Ergebnisse denen der vorgenannten Methode für alle Zwecke der großen Praxis gleichwertig sind, siehe oben unter III. C. S. 61.

Nach den „Ausführungsbestimmungen" zum deutschen Zucker-

[1]) Zentralblatt f. Zuckerind. 17, 1119; 1909.
[2]) Deutsche Zuckerindustrie 1900, 1830.
[3]) Österr.-Ungar. Zeitschr. 1900, 403.
[4]) Vereinszeitschr. 1902, 114.
[5]) Vereinszeitschr. 1902, 945.
[6]) Lippmann, Chemie der Zuckerarten, 1904, 1660.
[7]) Vgl. Freist, Zentralblatt f. Zuckerind. 17, 883; 1909.

steuergesetze gilt für steueramtliche Zwecke als Quotient von weniger als 2 % Invertzucker enthaltenden Zuckerabläufen diejenige Zahl, die sich aus der Polarisation und dem nach der Verdünnungsmethode (S. 71) ermittelten spez. Gewichte bzw. den entsprechenden Graden Brix berechnet. Enthält der Ablauf 2 % oder mehr Invertzucker, so sind die Grade Brix aus dem vermittelst des Pyknometers festgestellten spez. Gewichte des unverdünnten Ablaufes zu berechnen, während als Zuckergehalt der durch die gewichtsanalytische Inversionsmethode festgestellte Gesamtzucker (Tab. IV) in Berechnung gezogen wird. Bei den raffinosehaltigen Abläufen schließlich ist die Bestimmung des Rohrzuckers nach der Methode Baumanns (s. oben III. F.) für die Berechnung vorgeschrieben.

D. Bestimmung des Aschengehaltes.

Im allgemeinen wird die Aschenbestimmung mit 2 g Substanz nach der rasch auszuführenden Sulfatmethode (S. 49) vorgenommen, wobei es sich in manchen Fällen empfiehlt, nach Zusatz der Schwefelsäure erst 25—30 Minuten bei 100—130° vorzutrocknen, bevor man die Temperatur weiter steigert. Zur Erzielung genauer Resultate ist die allerdings zeitraubende Carbonatmethode mit ca. 10 g Substanz vorzuziehen.

Wird die Bestimmung einzelner oder aller einzelnen Bestandteile der Asche verlangt, so sind die bekannten analytischen Trennungsmethoden anzuwenden.

E. Bestimmung des Invertzuckers.

Hierfür gelten die unter I. C. S. 15 ff. vorgeschriebenen Methoden, wobei speziell auf die Anwendung von 5 g Melasse (vgl. S. 19) und Benutzung der Baumannschen Tabelle (II) hingewiesen sei.

Gemäß Vereinbarung der deutschen Handelschemiker [1]) soll der Invertzucker in Melassen und Sirupen ausschließlich nach Baumann (5 g Substanz; zugehörige Tabelle) bestimmt werden; die mit Essigsäure neutralisierte Lösung ist mit neutralem Bleiacetat zu klären und mit Sodalösung zu entbleien.

F. Bestimmung der Raffinose.

Sie erfolgt nach III. F. S. (66); betreffs der Entfärbung siehe unter B.

G. Bestimmung der Farbe.

Hierüber vgl. II. G. (S. 53).

---

[1]) Vereinszeitschr. 59, 487; 1909 des „Allgem. Teiles“.

II. Bestimmung der Alkalität.

Neben der gewöhnlichen Methode empfiehlt Strohmer[1]) hierfür die folgende, namentlich in zweifelhaften Fällen sehr zweckdienliche: Es werden 15—20 g Substanz zu 125 ccm gelöst und von der Lösung, je nach der Farbe, 25—50 ccm mittels eines schmalen Meßzylinders (mit eingeriebenem Glasstöpsel) abgemessen. Zu dieser Lösung, die im Meßzylinder verbleibt, gibt man 1—2 ccm Lackmustinktur und 1—2 ccm Äther (zur Beseitigung der sich beim Durchmischen bildenden Schaumblasen). Hält man den verschlossenen Zylinder in wagerechter Lage, und zwar oberhalb eines Blattes weißen Papiers, und bringt man die Flüssigkeit in eine wiegende Bewegung, so sieht man, daß die Lösung bei alkalischen Sirupen blau oder blaugrün, bei dunklen und karamelisierten Melassen graugrün erscheint. Die Titration geschieht mittels $^1/_{10}$ (bei dunklen Lösungen $^1/_5$ oder $^1/_2$) Normalsäure. Der Farbenübergang ist ein ganz deutlicher.

VII. Produkte der Verarbeitung von Melasse.

Mit Ausnahme des Osmoseverfahrens beruhen alle Methoden der Melassenentzuckerung auf der Fällung des Zuckers in Gestalt von Verbindungen mit Metalloxyden. Neben den **Kalk**verfahren wird, und zwar in bei weitem größter Ausdehnung, das **Strontian**verfahren betrieben, während die in neuerer Zeit vorgeschlagenen **Baryt-** und **Blei**verfahren bisher nur vereinzelt Eingang in die Technik gefunden haben.

A. Kalksaccharat und dessen Abfallauge.

1. Kalksaccharat.

Das bei den Entzuckerungsmethoden der Melasse mittels Kalk erhaltene Rohprodukt nennt man Melassenkalk, die gereinigten Produkte heißen Kalksaccharat und Zuckerkalk bzw. Zuckerkalkmilch. Die Untersuchungsmethoden sind für alle diese Produkte die nämlichen.

a) **Bestimmung des spezifischen Gewichtes.** Diese kann natürlich nur für die Zuckerkalkmilch in Frage kommen, und zwar bedient man sich der pyknometrischen Methode unter Anwendung eines 50-ccm-Kölbchens.

b) **Bestimmung des Zuckergehaltes.** Man wägt das halbe Normalgewicht des Saccharates bzw. das ganze Normalgewicht der Zuckerkalkmilch in der Tarierschale ab, spült mit Wasser in einen 100-ccm-Kolben und fügt einige Tropfen Phenolphtaleinlösung hinzu, wodurch

[1]) Jahr- und Adressenbuch der Zuckerfabriken Österreich-Ungarns 1909/1910, Seite 88.

der Kolbeninhalt rot gefärbt wird. Hierauf gibt man zur Zersetzung des Saccharates allmählich (am besten tropfenweise) unter stetem Umschwenken des Kolbens konzentrierte Essigsäure zu, bis die Rotfärbung verschwunden ist. Ein geringer Überschuß an Essigsäure wird durch etwas Sodalösung annähernd abgestumpft, sodann wird zwecks Klärung etwas Bleiessig hinzugefügt, zur Marke aufgefüllt, filtriert und polarisiert.

c) Bestimmung des Kalkgehaltes. 5 g des Saccharates oder 10 g der Zuckerkalkmilch werden in einer geräumigen Porzellanschale mit etwa 150 ccm Wasser verrührt und nach Zusatz einiger Tropfen Lackmus- oder Phenolphtaleinlösung mit Normalsalzsäure oder Normalsalpetersäure (nicht Normalschwefelsäure, die Gips ausscheiden würde!) bis zum Farbenumschlag titriert. 1 ccm der Normalsäure entspricht 0,028 g Kalk (CaO). — Nach Taegener [1]) wirken hierbei oft gewisse, aus dem Kalkstein stammende Beimengungen störend und beirrend; um sie zu beseitigen, kocht man das Saccharat zunächst 15 Minuten mit 100 ccm Wasser, filtriert, übersättigt dann das nochmals aufgekochte Filtrat mit $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure und titriert den Überschuß mit $\frac{1}{2}$ N.-Sodalösung zurück.

d) Bestimmung der Reinheit. Unter Reinheit des Saccharates versteht man den Zuckergehalt auf 100 Teile der nach Abscheidung des Kalkes verbleibenden Trockensubstanz. Zu ihrer Ermittelung zerlegt man eine größere Menge des Saccharates (200—300 g) nach Anrühren mit $\frac{1}{2}$ L. Wasser durch Kohlensäure, erhitzt auf dem Wasserbade bis zur Zersetzung des gebildeten doppeltkohlensauren Calciums, filtriert und dampft das Filtrat — den saturierten Saft — zu einem dünnen Sirup ein, den man auf Zucker-, Wasser- und Aschengehalt nach den unter II. (S. 27 ff.) gegebenen Vorschriften untersucht. Da die in derlei Säften vorhandenen Nichtzuckerstoffe die Angaben der Brixspindeln erheblich beeinflussen, weichen hier die scheinbaren Reinheiten meist erheblich von den wahren ab und werden gewöhnlich desto höher befunden, in je größeren Verdünnungen man arbeitet; Vergleichswerte sind daher nur zu erzielen, wenn man mindestens stets die nämliche Konzentration einhält.

Bezüglich der Aschenbestimmung ist zu bemerken, daß diese hier nach der Carbonatmethode auszuführen ist, und zwar ermittelt man den in Wasser löslichen Anteil, die Alkaliasche (Carbonate, Chloride und Sulfate der Alkalien), und den in Wasser unlöslichen Anteil, die Kalkasche (hauptsächlich kohlensauren Kalk der durch Zersetzung löslicher organischsaurer Kalksalze entstand): 20 g des Sirups werden in einer gewogenen Platinschale eingetrocknet und bei dunkler Rotglut verkohlt; die Kohle wird mit heißem Wasser extrahiert und vollständig verbrannt (Kalkasche), während man das farblose Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und den Rückstand schwach glüht (Alkaliasche).

Für die Berechnung der Resultate diene folgendes Beispiel:

---

[1]) Deutsche Zuckerindustrie **35**, 671; 1910.

	In 100 Teilen Saft %	In 100 Teilen Trockensubstanz %	Auf 100 Teile Zucker kommen %
Wasser	73.20		—
Zucker	22.80	85.10 (Reinheits-Quotient)	—
Alkaliasche	1.11	4.14	4.87
Kalkasche.	0.52	1.94	2.28
Organ. Nichtzucker . . .	2.37	8.82	10.39
	100.00	100.00	

Zwecks Umrechnung auf die Zusammensetzung des ursprünglichen Saccharates macht man die keineswegs willkürfreie Annahme, daß das Mengenverhältnis des Zuckers zum ätzkalkfreien Nichtzucker im Zuckerkalke das nämliche sei wie im saturierten Safte.

2. Abfallauge.

Die Abfallauge enthält neben geringen Mengen Zucker den größten Teil der in der Melasse vorhandenen Salze und organischen Nichtzuckerstoffe und findet hauptsächlich als Düngemittel Verwendung. Für die Betriebskontrolle ist das spezifische Gewicht und der Zuckergehalt zu ermitteln; die Untersuchung auf Düngewert beschränkt sich meistens auf die Bestimmung des Kali- und des Stickstoffgehaltes.

a) **Bestimmung des spezifischen Gewichtes.** Diese erfolgt durch Spindelung nach II. A. (S. 83), wobei man jedoch, des Einflusses der angehäuften Nichtzuckerstoffe wegen, nur Vergleichswerte erhält.

b) **Bestimmung des Zuckergehaltes.** Das Normalgewicht (26 g) der Lauge wird mit Wasser in ein 100-ccm-Kölbchen gespült und nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphtaleinlösung gemäß der unter VII. A. b. (S. 83) gegebenen Vorschrift behandelt.

c) **Bestimmung des Kaligehaltes.** 50 ccm Lauge werden in einer Platinschale zur Trockne verdampft und verascht (s. S. 84); die Asche wird mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und in einen 250-ccm-Kolben filtriert, worauf man in 50 ccm des bis zur Marke aufgefüllten und durchgemischten Filtrates nach Ausfällung der Schwefelsäure das Kali in bekannter Weise bestimmt.

d) **Bestimmung des Stickstoffgehaltes.** Diese erfolgt in 25 ccm der Lauge nach der Methode von Kjeldahl.

B. Strontianit und Produkte des Strontianverfahrens.

1. Strontianit (Stückerz und Wascherz).

Dieses Mineral bildet ein wichtiges Ausgangsmaterial für die Herstellung der zur Entzuckerung erforderlichen Strontianprodukte und enthält als Hauptbestandteil kohlensaures Strontium (80—90 %) neben

kohlensaurem Calcium, Eisenoxyd, Tonerde und in Säure unlöslichen Bestandteilen. Die quantitative Untersuchung wird, wie folgt, ausgeführt:

a) **Bestimmung der Feuchtigkeit.** 10 g der fein gepulverten Durchschnittsprobe, die mit besonderer Sorgfalt zu entnehmen und zu bereiten ist, werden bei 110° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

b) **Bestimmung des in Säure Unlöslichen.** 10 g Substanz werden in einem Erlenmeyerschen Kolben mit Wasser übergossen und allmählich mit konzentrierter Salzsäure oder Salpetersäure zersetzt. Nach Beendigung der Kohlensäureentwicklung erhitzt man zum Sieden und filtriert über ein Filter von bekanntem Aschengehalte in einen 500-ccm-Kolben. Das mit heißem Wasser ausgewaschene Filter wird im Platintiegel verascht. Die Kieselsäure kann durch Eindampfen zur Trockne und einstündiges Erhitzen des Rückstandes auf 120° abgeschieden werden.

c) **Bestimmung von Eisenoxyd und Tonerde.** Das Filtrat von b) wird nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt und durchgemischt. Aus 100 ccm (= 2 g Substanz) werden, event. nach vorangegangener Oxydation durch Salpetersäure (um sicher zu sein, daß alles Eisen in der Form von Oxyd vorliegt), Eisenoxyd und Tonerde mittels Ammoniak abgeschieden und gemeinsam bestimmt, wobei es sich sehr empfiehlt, den Niederschlag auf dem Filter in verdünnter Salzsäure zu lösen und aus der (nunmehr nur wenig Calcium und Strontium enthaltenden) Lösung Eisen und Tonerde von neuem zu fällen. Das Filtrat hiervon samt dem Waschwasser dient zur

d) **Trennung und Bestimmung von kohlensaurem Strontium und kohlensaurem Calcium.** Man versetzt in der Siedehitze mit einer Lösung von kohlensaurem Ammonium, löst die mit siedendem Wasser gewaschenen Carbonate auf dem Filter in konzentrierter Salpetersäure und fängt das Filtrat in einer Porzellanschale auf. Nach dem Eintrocknen und einstündigen Erhitzen auf 110° C werden die Nitrate mit einem Gemenge von gleichen Teilen wasserfreien Alkohols und Äthers übergossen, mittels eines Glaspistills fein zerrieben und ca. 12 Stunden unter Vermeidung von Wasseranziehung stehen gelassen. Hierauf filtriert man das ungelöst gebliebene Strontiumnitrat auf ein gewogenes Filter, wäscht mit Ätheralkohol aus, wägt und rechnet das Nitrat auf Carbonat um (Faktor 0,6973). Zum Filtrate setzt man 20 ccm heißes Wasser, erhitzt einige Zeit auf dem kochenden Wasserbade, fällt das Calcium mit oxalsaurem Ammonium als Oxalat oder mit verdünnter Schwefelsäure und Alkohol als Sulfat und verfährt in bekannter Weise weiter.

Ist lediglich die Bestimmung des kohlensauren Strontiums (und Calciums) erforderlich, so läßt sich der Gang der Untersuchung, wie folgt, vereinfachen: 10 g der Substanz werden mit Wasser in einen 500-ccm-Kolben gespült und mit konzentrierter Salpetersäure zersetzt, worauf man zu der zum Sieden erhitzten Flüssigkeit Ammoniak in geringem Überschusse fügt und wie unter c) verfährt. Sodann füllt man mit Wasser bis fast zur Marke und kühlt den lose verstopften Kolben ab; nach dem Erkalten wird aufgefüllt, durchgemischt, möglichst schnell durch ein

Faltenfilter filtriert und ein Teil des Filtrates (100 ccm) zur Untersuchung verwendet.

Die jetzt vorwiegend in der Technik gebrauchten, aus Cölestin dargestellten Carbonate und Hydrate werden im allgemeinen nach den in diesem Abschnitte besprochenen Methoden oder, wenn die genaue Bestimmung des als Sulfid, Sulfit und Hyposulfit vorhandenen Strontiums gewünscht wird, nach dem von W. Feld [1]) angegebenen Verfahren untersucht.

2. Glühmasse und Rückstände.

a) Glühmasse. Mit dem Namen „Glühmasse" bezeichnet man jenes Produkt, das durch Brennen des natürlichen Strontianits oder des im Betriebe durch Saturation strontianhaltiger Lösungen entfallenden kohlensauren Strontiums („weißer" und „brauner" Schlamm [2]) erhalten wird. Die Untersuchung der Glühmasse beschränkt sich auf die Feststellung des Gehaltes an Strontiumoxyd; man hat sie, wegen der geringen Löslichkeit des Strontiumhydroxydes in kaltem Wasser, stets in heißer Lösung und möglichst schnell auszuführen: 10 g der gut gepulverten Durchschnittsprobe werden in einer emaillierten Eisenschale mit 500 ccm heißem Wasser übergossen. Nach Feststellung des Gesamtgewichtes erhält man einige Minuten unter Umrühren im Sieden, ersetzt dann das verdampfte Wasser durch Hinzufügung von heißem Wasser, mischt, filtriert durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Gefäß und titriert 50 ccm des heißen Filtrates (= 1 g Substanz) unter Zusatz einiger Tropfen Phenolphtalein mit $^3/_4$ N.-Salzsäure oder $^3/_4$ N.-Salpetersäure. Die Anwendung von $^3/_4$ Normalsäure bezweckt lediglich die Vereinfachung der Berechnung: 1 ccm Normalsäure entspricht nämlich 0,13265 g krystallisierten Strontiumhydroxydes $Sr(OH)_2 + 8\,H_2O$. Aus dem Ansatze

$$1000 : 132{,}65 = 750 : x$$

ergibt sich

$$x = 99{,}58,$$

so daß 1 ccm $^3/_4$ Normalsäure = 0,09958 g Strontiumhydroxyd ist, wofür man, ohne einen Fehler zu begehen, 0,1 einsetzen darf. Wendet man also 10 g der zu titrierenden Substanz an, so geben die verbrauchten ccm $^3/_4$ Normalsäure direkt Prozente krystallisierten Strontiumhydroxydes an. Bei der Titration der Glühmasse muß man natürlich die gefundenen Prozente Strontiumhydroxyd auf Strontiumoxyd umrechnen, was mit Hilfe des Faktors 0,3893 geschicht.

b) Rückstände. Der beim „Löschen" der Glühmasse verbleibende Rückstand, „I. Rückstand", wird nochmals zu Ziegeln geformt und gebrannt; beim Löschen hinterläßt er den „II. Rückstand", der im Betriebe meist nicht mehr verwendet wird. Die Untersuchung dieses Abfall-

[1]) Chem. Ind., 21, 372.

[2]) Diese Produkte werden feucht mit Sägemehl gemischt, zu Ziegeln geformt, getrocknet und gebrannt.

produktes (des feuchten Materiales aus dem Betriebe) auf Strontian ist für die Feststellung des Strontianverlustes erforderlich; jedoch wird häufig auch die Bestimmung des in Säure Unlöslichen, des Eisenoxydes und der Tonerde, sowie des Kalkgehaltes verlangt. Die für die einzelnen Bestimmungen nötigen Mengen sind schnell hintereinander abzuwägen.

α) Bestimmung des Wassergehaltes. Diese erfolgt nach VII. B. 1. a) (S. 83).

β) Bestimmung des in Säure Unlöslichen. 10 g Substanz werden mit verdünnter Säure gekocht; das ungelöst Bleibende wird abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und im Platintiegel verascht. Das Filtrat dient zur

γ) Bestimmung von Eisenoxyd und Tonerde nach VII B. 1. c) (S. 86).

δ) Bestimmung des Strontiumhydroxydes. 20 g der Substanz werden in einem 500-ccm-Kolben mehrere Minuten lang mit ca. 250 ccm Wasser gekocht; nach dem Erkalten — wegen des geringen Gehaltes an Strontiumhydroxyd kann diese Untersuchung in kalter Lösung vorgenommen werden — füllt man zur Marke auf, mischt und filtriert durch ein trockenes Faltenfilter. 250 ccm des Filtrates (= 10 g Substanz)) dienen zur Titration mit $^3/_4$ Normalsäure (vgl. S. 87).

ε) Bestimmung des kohlensauren Strontiums und des kohlensauren Calciums. 20 g Rückstand werden mit etwas Wasser in einen 500-ccm-Kolben gespült, mit 25 ccm Essigsäure versetzt und weiterhin nach S. 86 (vereinfachter Untersuchungsgang) behandelt.

3. Weißes Salz, braunes Salz, Schleudersalz und Saccharat.

Das „weiße Salz" entsteht durch Löschen der Glühmasse und liefert durch seine Einwirkung auf Melasse in heißer Lösung das unlösliche Strontiumbisaccharat sowie eine braungefärbte Mutterlauge, aus der beim Erkalten das „braune Salz" auskrystallisiert. Das durch Decken mit 10 proz. reiner Hydroxydlösung gereinigte Saccharat zersetzt sich in der Kälte unter Bildung von krystallisiertem, gelblichbraun gefärbtem Hydroxyd, das durch Zentrifugieren als „Schleudersalz" von der strontiumhaltigen Zuckerlösung getrennt wird.

Zur Bestimmung des Strontiumhydroxydes in den drei Salzen werden 10 g in einem 500-ccm-Kolben in siedendem Wasser gelöst. Man füllt mit heißem Wasser bis zur Marke auf, mischt, filtriert erforderlichen Falles und titriert 50 ccm des heißen Filtrates (= 1 g Substanz) mit $^3/_4$ Normalsäure.

Die Bestimmung des Zuckergehaltes im Schleudersalze (es enthält meist ca. 3—4 % Zucker) wird mit dem halben Normalgewichte, 13 g, nach VII. A. b) (S. 83) ausgeführt.

Das Saccharat wird in derselben Weise untersucht, wie es beim Kalksaccharate (S. 83) angegeben worden ist, nur daß man, wie schon erwähnt, bei der Bestimmung des Strontiangehaltes sich der $^3/_4$ Normalsäure bedient.

4. Schlempekohle.

Die braungefärbte Mutterlauge des Strontiansaccharates (s. VII. B. 3.) (S. 88) liefert nach dem freiwilligen Auskrystallisieren des „braunen Salzes“ (s. d.) und nach der Saturation mit Kohlensäure („brauner Schlamm“; vgl. VII. B. 2. S. 87) eine fast strontianfreie Abfallauge, die sog. Schlempelauge, die nicht selten durch Eindampfen und Verbrennen auf Schlempekohle verarbeitet wird. Der Handelswert der letzteren ist durch ihren Gehalt an kohlensaurem Kalium bedingt. Außer diesem enthält sie hauptsächlich noch kohlensaures Natrium, Chlorkalium, schwefelsaures Kalium, phosphorsaures Kalium und in Wasser unlösliche Verunreinigungen (Kohle, Sand und Ton).

Die vollständige Untersuchung solcher Schlempekohlen erfolgt nach einer bestimmten, handelsüblich gewordenen Methode von Heyer [1]) deren Gang nachstehend angegeben werden soll. Bei der Probenahme und Aufbewahrung ist auf die stark hygroskopischen Eigenschaften der Schlempekohle Rücksicht zu nehmen.

a) Bestimmung der Feuchtigkeit. 10 g werden bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

b) Bestimmung des in Wasser Unlöslichen. 20 g werden im Erlenmeyerschen Kolben mit ca. 250 ccm Wasser 15 Minuten auf siedendem Wasserbade erhitzt; die Lösung filtriert man heiß durch ein getrocknetes und gewogenes Filter in einen 500-ccm-Kolben und wäscht mit heißem Wasser vollständig aus. Das Filter wird getrocknet und gewogen (Kohle, Sand und Ton), hierauf verascht (Sand und Ton). Das erkaltete, aufgefüllte, gründlich durchgemischte Filtrat dient zu allen ferneren Bestimmungen.

c) Bestimmung der gesamten Alkalisalze [2]). Je 25 ccm der oben bei b) erhaltenen Lösung (= 1 g Substanz) werden in vier mit kleinen Glasstäbchen gewogenen flachen Porzellanschälchen zunächst auf dem Wasserbade eingetrocknet, worauf man den Rückstand auf einer erhitzten Asbestplatte unter beständigem Umrühren kalziniert und schließlich über freier Flamme bis zum eben beginnenden Schmelzen glüht. Das mittlere Gewicht der Glührückstände ergibt die gesamten Alkalisalze.

d) Bestimmung des Chlorkaliums. Der Inhalt des ersten Schälchens wird in heißem Wasser gelöst und nach Ansäuern mit Salpetersäure durch Silberlösung gefällt oder mit $^1/_{10}$ N.-Silbernitratlösung titriert (1 ccm = 0,00746 g KCl).

e) Bestimmung des schwefelsauren Kaliums. Der Inhalt des zweiten Schälchens wird, event. nach Oxydation niedrigerer Schwefelverbindungen mittels Brom, nach Lösen in heißem Wasser und Zusatz

---

[1]) Chem.-Ztg. **15**, 82; 1891; vgl. auch Lacombe, Bull. Ass. Chim. **17**, 82.

[2]) In Schlempekohlen aus Kolonialmelassen kann nach Pellet zuweilen freies Alkali vorhanden sein, was bei der Analyse derartiger Produkte berücksichtigt werden sollte (Bull. Ass. Chim. **17**, 86).

von Salzsäure, mit Chlorbaryumlösung gefällt; das Gewicht des schwefelsauren Baryums, mit 0,7469 multipliziert, ergibt die in 1 g Schlempekohle vorhandene Menge schwefelsauren Kaliums.

f) Bestimmung des phosphorsauren Kaliums. Der Inhalt des dritten Schälchens wird nach Lösen in heißem Wasser, der allgemein bekannten Methode folgend, zunächst mit molybdänsaurem Ammonium gefällt, der ausgewaschene Niederschlag aber in heißem Ammoniakwasser gelöst und die Phosphorsäure durch Zusatz von Magnesiamixtur in Form phosphorsaurer Ammoniakmagnesia ausgeschieden, die man in pyrophosphorsaures Magnesium überführt. Das Gewicht des letzteren, mit 1.9078 multipliziert, ergibt den Gehalt an phosphorsaurem Kalium in 1 g Schlempekohle.

g) Bestimmung des kohlensauren Kaliums. Der Inhalt des vierten Schälchens wird nach Lösen in heißem Wasser in ein 100-ccm-Kölbchen gespült, nach Übersättigung mit Salzsäure zum Sieden erhitzt und mit so viel einer Chlorbaryumlösung (in 100 ccm 1,047 g krystallisiertes Chlorbaryum [0.1 ccm = 0,001 g $BaSO_4$] enthaltend) versetzt, als zur Ausfällung der nach e) bestimmten Schwefelsäure erforderlich ist, indem man also für je 1 mg des gefundenen schwefelsauren Baryums 0,1 ccm der Chlorbaryumlösung hinzufügt. Nach dem Erkalten füllt man mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf, mischt, filtriert durch ein trockenes Filter und bestimmt in 20 ccm des Filtrates (= 0,2 g Schlempekohle) das Gesamtkali als Kaliumplatinchlorid. Das Gewicht des letztern, mit 0,2847 multipliziert, ergibt den Gesamtkaliumgehalt von 0,2 g Schlempekohle, als kohlensaures Kalium ausgedrückt. Zur Ermittelung des wirklichen Gehaltes an kohlensaurem Kalium werden die unter d), e) und f) gefundenen Prozente von Chlorkalium, schwefelsaurem Kalium und phosphorsaurem Kalium durch Multiplikation mit 0,9269 bzw. 0,7932 bzw. 0,9765 auf kohlensaures Kalium umgerechnet und von den unter g) gefundenen Prozenten abgezogen.

h) Bestimmung des kohlensauren Natriums. Den Gehalt an kohlensaurem Natrium erhält man durch Subtraktion der Summe der Kaliumsalze vom Betrage der unter c) ermittelten Gesamtalkalisalze.

Die Berechnung des Wertes der Schlempekohle auf Grund der, wie angegeben, ermittelten analytischen Daten erfolgt nach gewissen im Handel üblichen, übrigens nicht allerorten übereinstimmenden Methoden, die jedoch keinerlei wissenschaftliche Grundlagen besitzen, sondern mehr oder weniger willkürlich sind: es wird deshalb an dieser Stelle nicht auf sie eingegangen.

C. Osmosewässer.

Die Untersuchung der Osmosewässer [1]) umfaßt die Feststellung der Brix- oder Baumégrade, des Zuckergehaltes und der Reinheit. Die ersteren werden am besten aus dem spezifischen Gewichte berechnet.

---

[1]) Vgl. Jahr- und Adressenbuch der Zuckerfabriken Österreich-Ungarns 1909/1910, S. 86.

das pyknometrisch nach der für Melasse angegebenen Methode bestimmt wird; die Fehler infolge Benutzung der für reine Zuckerlösungen gültigen Tabellen machen sich hier natürlich in noch erhöhtem Grade geltend.

Bei der Ermittelung der direkten Polarisation ist es vorteilhaft, die Verdünnung so zu wählen, daß 100 ccm der geklärten Lösung dem halben Normalgewichte entsprechen; als Klärmittel ist hier das basische Bleinitrat [1]) ganz besonders zu empfehlen, da es in fast allen Fällen sofort klare und stark entfärbte Lösungen ergibt.

Die Untersuchung nach der Inversionsmethode liefert bei unreinen und an Nichtzucker ungewöhnlich reichen Produkten, wie manchen Melassen und besonders Osmosewässern, zuweilen sichtlich ungenaue Werte: in solchen Fällen empfiehlt es sich deshalb, eine von Andrlik und Stanek [2]) angegebene Methode anzuwenden, bei der die Polarisationen vor und nach der Inversion in zwei Lösungen erfolgen, die gleiche Mengen Salzsäure enthalten, welch letztere den besonders störenden Einfluß der angehäuften optisch-aktiven Aminosäuren nahezu aufhebt.

Man löst das doppelte Normalgewicht Substanz im 200-ccm-Kolben in Wasser, klärt mit je 20 ccm der nach Herles bereiteten Lösungen von Bleinitrat und Alkali, füllt zur Marke auf und filtriert: von dem klaren Filtrat bringt man 2 Proben von je 50 ccm in je einen Kolben von 100 ccm Inhalt. Die erste Probe wird untersucht, indem man 5 g Harnstoff [3]) in 6,5 ccm Salzsäure von 1,19 spez. Gew. (bei Osmosewässern in 7,5 ccm) löst, mit Wasser auf 49 ccm auffüllt und ihr diese Flüssigkeit zusetzt, worauf man das Kölbchen genau bis zur Marke 100 ccm füllt, filtriert und sofort oder höchstens binnen 7—10 Minuten polarisiert; der Zusatz des Harnstoffes schützt den Rohrzucker während dieser kurzen Zeit genügend vor der Veränderung durch die Salzsäure. Die zweite Probe invertiert man mittels der nämlichen Menge Salzsäure und berechnet das Resultat nach Herzfelds Formel: $Z = 100\,(P-1)/(143{,}5-0{,}5\,t)$. — Die Ergebnisse dieser Methode sind bei Melassen meist 0,9—2, bei Osmosewässern 1,6—3,2 % höher als die nach Clerget, aber niedriger als die durch Gewichtsanalyse ermittelten, vermutlich weil bei letzterer auch Überhitzungsprodukte und optisch-inaktive Zucker mitbestimmt werden.

Soll die Untersuchung nach dem üblichen Inversions-Verfahren gemäß den weiter oben angeführten Methoden geschehen, so ist bei der Anwendung von Bleinitrat als Klärmittel an Stelle der Konstante

---

[1]) Siehe Lippmann, Chemie der Zuckerarten, **1904**, 1391. Die Herstellung der Herlesschen Klärlösung geschieht nach folgender Vorschrift: Bleinitratlösung: 1 kg Bleinitrat in 2 L. Wasser gelöst. Lauge: 100 g festes Ätznatron in 2 L. Wasser gelöst.

[2]) Böhmische Zeitschr. f. Zuckerind. **31**, 417; 1907.

[3]) Graeger empfiehlt, 10 g Harnstoff anstatt 5 g zu nehmen (s. Böhmische Zeitschr. f. Zuckerind. **32**, 57; 1907.

132,66 die Herlessche Konstante 133,5 in die Formel einzusetzen, so daß letztere bei t = 20⁰ folgendermaßen lautet:

$$Z = \frac{100\ S}{133,5}.$$

Die Raffinoseformel $Z = \frac{0,5124\ P - I_{20}}{0,839}$ ändert sich bei Klärung mittels Bleinitrat, wie folgt:

$$Z = \frac{(0,4724 + 0,002\ t)\ P - I_{20}}{0,9074 - 0,003\ t}$$

oder bei t = 20⁰

$$Z = \frac{0,5124\ P - I}{0,8474}.$$ [1]

Die Bestimmung des Invertzuckers und der Alkalität geschieht nach den a. a. O. gegebenen Vorschriften.

D. Melassenfutter.

Bestimmte, allgemein angenommene Methoden zur Untersuchung der höchst mannigfaltig zusammengesetzten Melassenmischfutter liegen zurzeit noch nicht vor, und die Sichtung der sehr zahlreichen in dieser Hinsicht gemachten, oft ganz speziellen Bedürfnissen entsprungenen Vorschläge muß weiterer Erfahrung überlassen bleiben. Die wichtigsten Bestandteile können am einfachsten in nachstehender Art bestimmt werden [2], wobei auf die ganz besondere Schwierigkeit der Probenahme ausdrücklich hingewiesen sei:

1. Bestimmung der Feuchtigkeit. 5—10 g der oft sehr hygroskopischen Substanz werden im Messingschälchen bei 100—105⁰ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; da dies selten gelingt, ist das Ergebnis nur ein annäherndes.

2. Bestimmung des Zuckergehaltes. Nach dem durch Frühling in sehr zweckmäßiger Weise abgeänderten Verfahren von K. Müller [3]) werden 26 g Substanz in einem Kolben mit so viel kaltem Wasser übergossen, daß von diesem, einschließlich des vorher festgestellten Wassergehaltes der Substanz, 200 g vorhanden sind; sobald nach längerem Stehen unter öfterem Umschütteln völlige Lösung und Auslaugung erfolgt ist, filtriert man und polarisiert 50 ccm unter Zugabe von 5 ccm Bleiessig: der berechnete Betrag ist (mit Rücksicht auf die Lösung in 200 ccm) zu verdoppeln. Etwa vorhandene größere Mengen Invertzucker sind gesondert zu ermitteln, wozu man den Extrakt einer geeigneten größeren

---

[1]) Jahr- und Adressenbuch der Zuckerfabriken Österreich - Ungarns 1909 bis 1910, 87.

[2]) Vgl. auch Österr.-Ungar. Zeitschr. **1901**, 673; Landw. Versuchsstationen **56**, 81; 1901.

[3]) Landw. Versuchsstationen **47**, 249.

Menge Substanz mit dem etwa zehnfachen Wasserquantum benützen kann.

Nach Herzfeld läßt sich mit Vorteil auch in nachstehender Weise arbeiten: 26 g der Substanz werden im 200-ccm-Kolben mit Wasser und Bleiessig (mindestens 10 ccm) bei 65—70° 45—50 Minuten digeriert und dann wie üblich weiter behandelt; den durch das Markvolumen verursachten Fehler darf man für praktische Zwecke meist vernachlässigen, oder man bestimmt ihn durch Auflösen von 26 g Zucker nebst 26 g ausgelaugten Markes zu 200 ccm und korrigiert den Befund mittels der so gefundenen Zahl in sinngemäßer Weise.

Einem von Scheibler aufgestellten Prinzipe gemäß kann man auch das halbe Normalgewicht Substanz zu 100 und 200 ccm lösen; aus den beiden Polarisationen a und b ergibt sich das Volum des Unlöslichen zu $x = 100 \frac{a - 2b}{a - b}$ und die Polarisation des halben Normalgewichtes für 100 ccm Lösung zu $P = \frac{(100 - x)\,a}{100}$.

Nimmt man den Durchschnittsgehalt der Melasse an Zucker zu 48 oder 50 % an, so läßt sich annähernd berechnen, wieviel Melasse dem Futtermittel zugesetzt worden ist.

Nach Herles [1]) bringt man das ganze oder halbe Normalgewicht Futtermittel mit warmem Wasser in den Polarisationskolben, versetzt mit 10 ccm Bleiessig [2]), kühlt 15 Minuten ab, füllt bis zur Marke auf und polarisiert; eine zweite ganz gleiche Probe wird unter Zusatz des halben oder viertel Normalgewichtes reiner Raffinade ebenso untersucht. Die Differenz beider Polarisationen, b — a, ist nicht gleich der theoretischen Polarisation c des zugesetzten Raffinade-Gewichtes, sondern stets merklich höher, und dementsprechend ist auch die Polarisation a der ersten Probe zu korrigieren; man hat $c : (b - a) = x : a$, demnach als den richtigen gesuchten Wert $x = \frac{a \times b}{b - a}$.

Betreffs einer refraktometrischen Methode sei auf den einschlägigen Artikel von Schlicht [3]) verwiesen, der auch eine Anzahl wertvoller kritischer und literarischer Angaben enthält.

Die Extraktionsverfahren, wie sie zuerst Förster [4]) und Gonnermann [5]) und neuerdings wieder Vuaflart [6]) vorschlugen, sind in der Praxis trotz ihnen vielfach zuteil gewordener Verbesserungen nicht be-

---

[1]) Böhmische Zeitschr. f. Zuckerind. **32**, 626; 1908.

[2]) Nach Vuaflart ist diese Menge zur ausreichenden Fällung oft ganz ungenügend, was sehr bedeutende Fehler verursachen kann (Journ. des fabricants de sucre **50**, 27; 1909).

[3]) Chem.-Ztg. **33**, 925; 1909.

[4]) Chem.-Ztg. **23**, 19; 1899.

[5]) Deutsche Zuckerindustrie **1899**, 448.

[6]) a. a. O.; als Extraktionsflüssigkeit wird Alkohol angewandt, und die Untersuchung der Lösung erfolgt nach Clerget oder auf gewichtsanalytischem Wege.

liebt; sie werden als umständlich und zeitraubend, bei manchen Arten Futtermischungen auch als schwer ausführbar und nicht ausreichend bezeichnet.

Ist einem Melassenfutter Leinsamen zugesetzt, so versagen nach Hissink-Goes [1]) alle bisher empfohlenen Methoden der Zuckerbestimmung; betreffs des in diesem besonderen Falle einzuschlagenden Weges muß jedoch auf die Originalarbeit verwiesen werden.

3. Bestimmung des Fettgehaltes. Aus 5 g bei 80° getrockneter und fein gemahlener Substanz wird zunächst der Zucker auf einem kleinen Filter durch sehr allmähliches Aufgeben von insgesamt etwa 100 ccm kaltem Wasser ausgelaugt; das Filter nebst dem Rückstande trocknet man zuerst vor, sodann bei 95° völlig fertig, zieht in einem geeigneten Extraktionsapparate, z. B. in dem ganz vortrefflichen Frühlingschen [2]), 6—8 Stunden mit wasserfreiem Äther aus und wägt den Extraktionskolben erst leer und später nach vollendeter Extraktion, Verdunstung des Äthers und Trocknung bei 100°.

4. Bestimmung des Stickstoffgehaltes. Diese erfolgt in 5 g Substanz nach der Methode von Kjeldahl. Die gefundenen Prozente Stickstoff, mit 6,25 multipliziert, ergeben den Gehalt an „Protein“: der Handel, der die Angabe dieser Zahl fordert, pflegt hierbei immer noch von der Annahme auszugehen, daß die Proteinstoffe im Durchschnitt 16 % Stickstoff enthalten, und das Resultat ist daher ein rein konventionelles, ganz abgesehen davon, daß bekanntermaßen gerade bei Melassen die „Proteine“ nur den kleinsten Teil der stickstoffhaltigen Substanzen bilden. Auf die zuweilen verlangte Bestimmung der einzelnen Formen des Stickstoffes, des sog. verdaulichen Stickstoffes usw., gemäß den „Beschlüssen“ [3]), kann an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden.

VIII. Hilfsstoffe.

A. Knochenkohle.

Die Wirkungsweise der Knochenkohle im Betriebe beruht auf ihrer Fähigkeit, gewisse Bestandteile des Nichtzuckers, namentlich Farbstoffe, Alkalien und Kalksalze, aus den Säften zu absorbieren; ist diese Absorptionsfähigkeit erschöpft, so muß die Kohle „wiederbelebt“ werden.

Neue Knochenkohle wird nach ihrem Gehalte an Feuchtigkeit, an Kohlenstoff und an in Säuren unlöslichen Bestandteilen (Sand und Ton) bewertet; ersterer soll nicht höher als 7—8 %, letzterer nur minimal sein. Fernerhin werden bestimmt: kohlensaures Calcium, schwefelsaures Calcium, Schwefelcalcium und die organischen Stoffe. Knochenkohle des Betriebes wird außerdem auf absorbierten Zucker

[1]) Landw. Versuchsstationen 60, 125; 1904.
[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 13, 270; 1900.
[3]) Österr.-Ungar. Zeitschr. 1901, 673.

untersucht, Knochenkohlen-Abfall, der zur Darstellung von Superphosphaten dient, meist nur auf Phosphorsäure.

1. Bestimmung der Feuchtigkeit. 15—20 g der sorgfältig gezogenen Durchschnittsprobe werden in einem mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenen Trockenglase abgewogen und bei 130—140° bis zum konstanten Gewichte getrocknet.

2. Bestimmung von Kohlenstoff, Sand und Ton. 10 g der feinst gemahlenen Knochenkohle werden in einem Erlenmeyerschen Kolben mit etwas Wasser und 50 ccm reiner Salzsäure versetzt und 15 Minuten gekocht; der Rückstand wird auf einem getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen und bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Hierauf verbrennt man das Filter im Platintiegel. Die Gewichtszunahme des Tiegels stellt den Gehalt an Sand und Ton dar; sie ergibt, vom Gewichte des Gesamtrückstandes abgezogen, den Gehalt an Kohlenstoff.

3. Bestimmung des kohlensauren Calciums. Man führt diese Analyse in der Regel indirekt, d. h. in Form einer quantitativen Bestimmung der Kohlensäure, aus, deren Betrag man dann auf kohlensaures Calcium umrechnet.

Die Kohlensäurebestimmung kann mit Hilfe des bekannten Geißlerschen Apparates (aus dem Gewichtsverluste) erfolgen; in den Laboratorien der Zuckerfabriken ist jedoch fast ausschließlich der nebenstehend abgebildete (s. Fig. 5) Scheiblersche Apparat im Gebrauche, der eine schnelle und hinreichend genaue volumetrische Bestimmung der Kohlensäure ermöglicht [1]).

Die Flasche A dient zur Entwickelung des Kohlendioxyds, das aus 1,7 g fein gemahlener Knochenkohle mit Hilfe verdünnter, in dem Guttaperchazylinder S befindlicher Salzsäure [2]) ausgetrieben wird. Das Kohlendioxyd tritt durch den eingeschliffenen, mit Glasansatz versehenen Stopfen und den an dem Ansatze befestigten Kautschukschlauch r in eine dünne Gummiblase K, die, durch das rechtwinklige Ansatzrohr r_1 luftdicht mit r verbunden, sich in der dreifach tubulierten Flasche B befindet. Diese steht durch das Glasrohr uu mit der graduierten Meßröhre C, durch das mit Gummischlauch und Quetschhahn versehene Röhrchen q mit der äußeren Luft in Verbindung. Die in 25 „Scheiblersche Grade“ (1 Grad = 4 ccm) und deren Unterabteilungen eingeteilte Meßröhre C kommuniziert durch die untere Verbindung mit der Gasdruck-Kontrollröhre D, die ihrerseits am unteren Ende eine durch den Quetschhahn p verschließbare Abflußröhre enthält; letztere führt bis auf den Boden des zweihalsigen Wasserbehälters E. Mittels Einblasen von Luft durch v kann man bei geöffnetem Quetschhahn p das in F enthaltene Wasser nach C und D empordrücken, andererseits kann dieses durch Öffnen von p nach E abgelassen werden. Alle Teile des Apparates mit Ausnahme

---

[1]) Mindestens ebenso schnell, aber ungleich genauer sind die Bestimmungen nach der Methode von Lunge und Rittener, Bd. I, S. 180. Vgl. auch Bd. II, S. 132.

[2]) 2 Vol. konzentrierter Salzsäure und 1 Vol. Wasser.

von A sind durch Metallfassungen an einem Holzstativ befestigt, das außerdem noch einen Thermometer zur Beobachtung der Versuchstemperatur trägt.

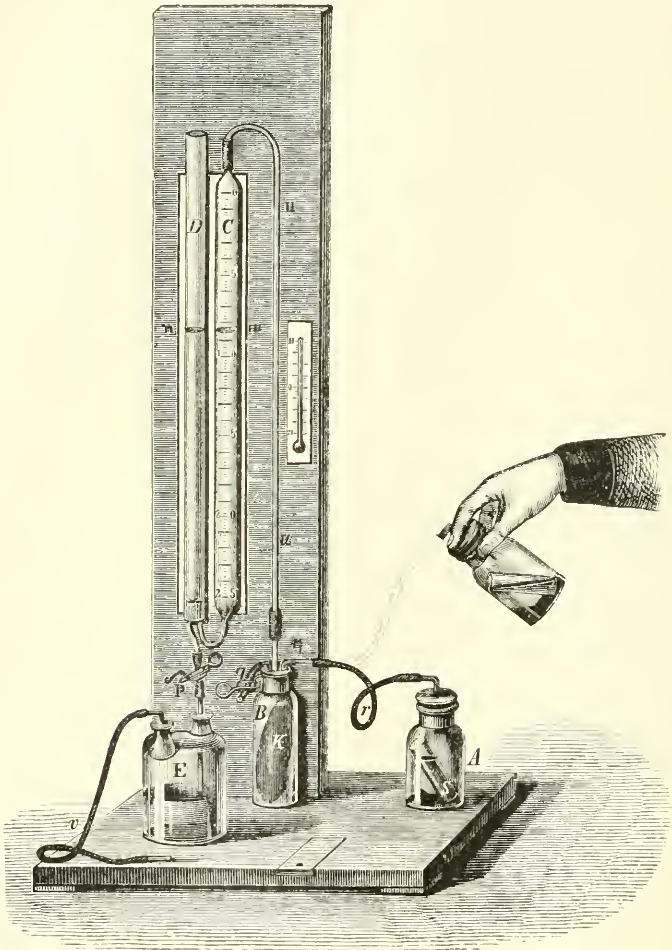


Fig. 5.

Zur Ausführung der Kohlensäurebestimmung mit Hilfe des eben beschriebenen Apparates bringt man zunächst den Wasserstand in C auf den Nullpunkt. Darauf stellt man die Verbindung mit der vollkommen ausgetrockneten Entwicklungsflasche A her, in die man die abgewogene Menge (1,7 g) Knochenkohle sowie das mit der Salzsäure gefüllte Guttaperchagefäß hineingebracht hat. Die durch das Einsetzen des eingeschliffenen (ringsum eingefetteten) Glasstopfens verursachte

Niveauverschiebung in *C* und *D* wird durch einmaliges Öffnen des Quetschhahnes q ausgeglichen. Man faßt nun A vorsichtig mit zwei Fingern der rechten Hand unter Vermeidung von unnötiger Erwärmung durch die Handfläche und bringt durch Neigung des Gefäßes die Salzsäure langsam zum Ausfließen. Das sich entwickelnde Kohlendioxyd drückt das Wasser in C herab und in D empor; durch gleichzeitiges Öffnen von *p* mit der linken Hand reguliert man den Wasserstand, während man *A* fortwährend bewegt und schließlich schüttelt, indem man Sorge trägt, daß von der Flüssigkeit in *A* nichts durch *r* nach *B* gelangt. Sobald keine Volumenänderung in *C* mehr eintritt, wird der Wasserstand in *C* und *D* genau eingestellt und nebst der Temperatur abgelesen. Mittels dieser beiden Zahlen entnimmt man den gesuchten Prozentgehalt an kohlensaurem Calcium direkt einer von Scheibler berechneten Tabelle, die in der jedem Apparate beigegebenen Gebrauchsanweisung abgedruckt ist.

Der normale Gehalt der Knochenkohle an kohlensaurem Calcium beträgt im Mittel 6—7 %. Während des Betriebes häufen sich Kalksalze in der Knochenkohle an, und es muß daher zeitweise deren Gehalt an kohlensaurem Calcium auf die normale Menge zurückgeführt werden (durch die „Wiederbelebung"). Die Feststellung derjenigen Menge Salzsäure, die zur Lösung des Kalkes erforderlich ist, kann aus einer ebenfalls von Scheibler berechneten Tabelle entnommen werden.

Hat man z. B. 8,37 % Calciumcarbonat in einer Knochenkohle gefunden, so sind 8,37 — 7,00 = 1,37 % durch Salzsäure zu entfernen. um ein „normales Verhältnis", z. B. von 7 %, wiederherzustellen. Bei Anwendung einer Salzsäure vom spez. Gew. 1,17 oder 21° Baumé ergibt sich aus jener Tabelle:

1,0	Tl. $CaCO_3$	=	2,1534	Tl. Salzsäure	von	21° Bé
0,3	„	=	0,6460	„	„	21° „
0,07	„	=	0,1507	„	„	21° „

1,37 Tl. $CaCO_3$ bedürfen also 2,9501 Tl. Salzsäure von 21° Bé, und es müssen demnach 100 kg Knochenkohle, 8,37 % kohlensaures Calcium enthaltend, mit 2,95 kg Salzsäure von 21° Bé behandelt werden.

4. Bestimmung des schwefelsauren Calciums. 25 g der fein gemahlenen lufttrockenen Knochenkohle werden in einem Erlenmeyerschen Kolben mit Wasser durchfeuchtet und darauf mit 100 ccm reiner Salzsäure versetzt; nach Beendigung der Kohlendioxydentwickelung wird 15 Minuten gekocht, der Gesamtinhalt in einen 250-ccm-Kolben gespült, nach dem Erkalten zur Marke aufgefüllt, durchgemischt und durch ein trockenes Filter filtriert. In 200 ccm des Filtrates (= 20 g Knochenkohle) fällt man in bekannter Weise die Schwefelsäure mittels Chlorbaryum, dekantiert, kocht den Niederschlag 1—2 mal mit verdünnter Salzsäure aus, und rechnet sodann die Menge des Baryumsulfates durch Multiplikation mit dem Faktor 0,5828 auf die des Calciumsulfates um.

Das Entgipsen gebrauchter Knochenkohle geschieht durch Auskochen mit Sodalösung; von dieser wird stets ein Überschuß, meistens etwa das Doppelte der berechneten Menge, angewendet.

5. **Bestimmung des Schwefelcalciums.** 25 g der fein gemahlenen, lufttrockenen Knochenkohle werden mit 0,5—1 g chlorsaurem Kalium versetzt, mit heißem Wasser durchfeuchtet und dann, wie unter 4. angegeben, behandelt. Von der so ermittelten Gesamtmenge des schwefelsauren Baryums wird die unter 4. gefundene Menge abgezogen; der Rest ergibt durch Multiplikation mit dem Faktor 0,3087 die entsprechende Menge Schwefelcalcium.

Ist Schwefelcalcium in größeren Mengen zugegen, was nur ausnahmsweise vorkommen kann, so ist die Oxydation mit Brom in alkalischer Lösung nach dem Verfahren von Rössing[1]) vorzunehmen.

6. **Bestimmung der organischen Stoffe.** Die qualitative Prüfung erfolgt durch Kochen mit verdünnter Natron- oder Kalilauge; es darf hierbei keine oder nur eine sehr geringe Braunfärbung der Lauge auftreten. Quantitative Bestimmungen, die übrigens stets nur Vergleichswert besitzen können, führt man nach Drenckmann[2]) am besten durch Titration mit übermangansaurem Kalium aus, etwa in derselben Weise, wie man die organischen Stoffe im Wasser bestimmt.

7. **Bestimmung des Zuckergehaltes der gebrauchten Knochenkohle.** 100 g der Kohle kocht man 4—5 mal gründlich mit Wasser aus; die wäßrigen Auszüge werden nach Zusatz einiger Tropfen Sodalösung auf ein kleines Volumen eingedampft, in ein 100-ccm-Kölbchen gespült und wie üblich polarisiert. Der mit 0,26 multiplizierte Drehungsbetrag ergibt den Prozentgehalt an Zucker in der feuchten Knochenkohle, der unter gleichzeitiger Ausführung einer Wasserbestimmung auf die trockene Knochenkohle umgerechnet wird.[3])

8. **Bestimmung der Phosphorsäure in den Knochenkohlenabfällen.** 5 g Substanz werden mit 50 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,42) und 50 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure versetzt und eine halbe Stunde im gelinden Sieden erhalten. Nach dem Erkalten spült man die gesamte Flüssigkeit in einen 500-ccm-Kolben, füllt zur Marke auf, mischt und filtriert durch ein trockenes Filter. In 50 ccm des Filtrates (= 0.5 g Substanz) bestimmt man die Phosphorsäure nach der bekannten Molybdänmethode. Der Betrag des schließlich erhaltenen pyrophosphorsauren Magnesiums, mit den Faktoren 0,6376 bzw. 1,3919 multipliziert, ergibt die entsprechenden Mengen Phosphorsäure bzw. dreibasisches Calciumphosphat.

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem., 41, 610; 1902.

[2]) Vereinszeitschr. 1880, 733.

[3]) Der Scheiblersche oder ein analoger Extraktionsapparat kann ebenfalls zur Auslaugung des Zuckers aus der gebrauchten Kohle angewandt werden.

B. Strontianit und strontiumhaltige Fabrikationsprodukte.

Diese Produkte sind bereits unter VII. B. (S. 85) abgehandelt worden.

C. Kalkstein.

Der Kalkstein bildet für die Zuckerfabriken das Rohmaterial für die Gewinnung des zur Scheidung erforderlichen Ätzkalkes (Scheidekalkes) sowie der zur Saturation nötigen Kohlensäure; auf seine möglichste Reinheit ist daher großes Gewicht zu legen, und Steine, die durch Magnesiumsalze, Gips, Ton, Kieselsäure, Alkalien usw. wesentlich verunreinigt sind, sollten in Zuckerfabriken keinesfalls Anwendung finden. Ausführliche Anweisungen über seine Analyse finden sich Bd. I, S. 572 und Bd. II, S. 131 ff.[1]).

D. Scheidekalk (gebrannter Kalk).

Aus der Untersuchung des zur Darstellung des Scheidekalkes benutzten Kalksteines läßt sich die Zusammensetzung des Scheidekalkes mit genügender Sicherheit ersehen. Ist eine Analyse geboten, so verfährt man wie bei Kalkstein, wozu jedoch dann noch die Bestimmung des Ätzkalkes kommt, wie sie Bd. I, S. 574 und Bd. II, S. 145 beschrieben ist[2]). Die letztere genügt für sich allein in den meisten Fällen; im Betriebe wird sogar meist nur mittels des Aräometers der Gehalt an Kalkmilch gemäß der Tabelle ven Blattner (Bd. I, S. 574) festgestellt.

Zur raschen Bestimmung der Baumégrade der Kalkmilch benützt Pellet[3]) einen Glasballon von 200 ccm (genau abgeschnitten), ein dessen Gewicht bei Füllung mit Wasser entsprechendes Tarastück (z. B. von 285 g) und 20 kleine Bleistückchen, die der Tarazunahme für je 1^0 Bé zwischen 12 und 30^0 Bé entsprechen und auf der einen Seite ihr Gewicht aufgezeichnet tragen, auf der anderen die zugehörigen Grade Bé; besitzt also z. B. die Kalkmilch 20^0 Bé, so wird beim Ausprobieren jenes Bleistück das Gleichgewicht herstellen, das 31,8 g wiegt, und auf dessen Rückseite „20^0 Bé" steht.

Einen sehr sinnreichen Apparat zur Ermittelung des ablöschbaren Ätzkalkes im gebrannten Kalk auf kalorimetrischem Wege hat Stiepel konstruiert[4]). Vgl. Bd. I, S. 573 und Bd. II, S. 146.

---

[1]) Über die Bestimmung der Magnesia, die oft erhebliche Störungen der Schlammfiltration veranlaßt, s. Herzfeld (Vereinszeitschr. 1896, 204); vgl. auch „Anweisung" (Berlin 1910), S. 13.

[2]) Über eine rasche Bestimmung des Kalkgehaltes s. Herzfeld (Vereinszeitschr. 1896, 501); über eine allgemeine Methode zur Bestimmung von Kalk als Oxyd, Hydrat, Saccharat usw. neben Calcium-Carbonat, -Sulfat u. dergl. mittels verdünnter kalter Salmiaklösung s. Heyer (Chem.-Ztg. 34, 102; 1909).

[3]) Sucrerie Belge 38, 465; 1910.

[4]) Vereinszeitschr. 1901, 897.

E. Wasser.

Für den Betrieb der Zuckerfabriken ist das Wasser um so geeigneter, je weniger gelöste Stoffe es enthält, da diese in den Dampfkesseln zur Kesselsteinbildung führen können und auch stets eine Verschlechterung der Säfte bewirken. Die Analyse des Wassers ist Bd. II, S. 224 ff., diejenige für technische Zwecke Bd. II, S. 297 ff. beschrieben.

Das in den Dampfkesseln befindliche Wasser und die Speisewässer sind regelmäßig (am besten täglich zweimal) auf Alkalität zu untersuchen, deren plötzliches Sinken rechtzeitig auf Fehler des Betriebes aufmerksam macht, die, wenn vernachlässigt, schon nach kurzer Zeit verhängnisvoll werden können; fast stets handelt es sich um einen Gehalt der Brüden-, Fall- oder Kondenswässer an Zucker (durch Überkochen, Mitreißen u. dgl.). Qualitativ genügt, wie schon weiter oben erwähnt, die α-Naphthol-Reaktion; sobald diese deutlich oder deutlicher als normalerweise ausfällt, ist die quantitative Bestimmung vorzunehmen: die den Gefäßen (besser den Sammelschalen der kontinuierlich arbeitenden Tropfen-Probenehmer) entnommenen Proben werden unter Zugabe von etwas verdünnter Sodalösung auf dem Wasserbade eingedampft, worauf man die Flüssigkeit, die einige Liter des Wassers zurücklassen, in einen 200-ccm-Kolben bringt, ein wenig Essigsäure (bis zur Entfärbung) hinzufügt, mit etwa 4 ccm Bleiessig klärt und schließlich im 400-mm-Rohre polarisiert.

F. Soda, Ätznatron, Salzsäure, Schwefelsäure.

Hierüber sind die Spezialabschnitte im ersten Bande dieses Werkes zu vergleichen.

G. Saturationsgas; Kesselgase.

1. Saturationsgas.

Die Untersuchung des durch Brennen des Kalksteins oder des Strontianits erzeugten Saturationsgases beschränkt sich im allgemeinen auf den seinen Wirkungswert bedingenden Kohlensäuregehalt, den man schnell und hinreichend genau mit Hilfe der Stammerschen Röhre (s. Fig. 6) ermittelt. Zur Entnahme des Gases dient ein an der Rohrleitung zwischen der Pumpe und den Saturationsgefäßen angebrachter Probehahn, der durch einen Gummischlauch mit der Spitze der Röhre verbunden wird. Man läßt, nach gehörigem Ausblasen, das Gas einige Zeit durch die in Wasser eingestellte Röhre streichen, bis alle Luft vollständig verdrängt ist, schließt hierauf den Glashahn der Röhre und entfernt den Gummischlauch. Nach dem Einstellen auf den Nullpunkt bringt man von unten, am besten mittels eines Gummifingers, rasch ein Stückchen Kalihydrat in die Röhre, verschließt diese mit dem Daumen und schüttelt kräftig um. Beim abermaligen Einstellen der Röhre in

das Wasser tritt dieses an die Stelle der absorbierten Kohlensäure, und die Volumverminderung ergibt ohne weiteres den prozentischen Gehalt des untersuchten Gases.

Will man aus bestimmten Gründen andere Bestandteile des Saturationsgases ermitteln, vor allem einen etwa zu hohen Sauerstoffgehalt,



Fig. 6a.

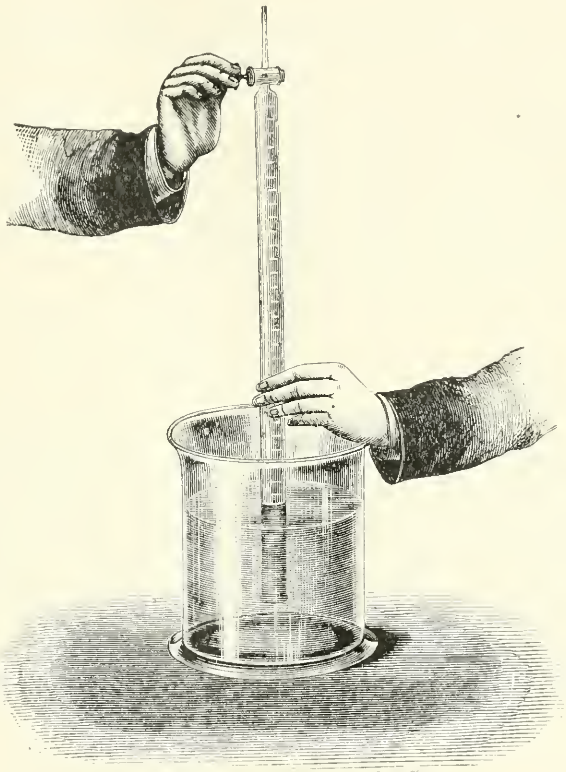


Fig. 6b.

der entweder von zu großer Luftzufuhr zum Kalkofen oder von Undichtigkeiten im Saugstrange herrühren kann, so muß man das Gas aus der betreffenden Zone des Kalkofens oder aus den entsprechenden Stellen des Saugstranges mittels eines kräftigen Aspirators ansaugen. Zu diesen Untersuchungen bedient man sich am besten der Hempelschen Büretten und Absorptionspipetten (Bd. I, S. 262 ff. und III, S. 236 ff.). Bezüglich aller hierher gehörenden Einzelheiten sei auf das vortreffliche Spezialwerk von J. Seyffart[1]) hingewiesen.

[1]) Dr. J. Seyffart. Kesselhaus- und Kalkofenkontrolle. 2. Aufl. 1904, Schallehn und Wollbrück.

Auf Vorhandensein von schwefliger Säure im Saturationsgase prüft man qualitativ meist nur in der Weise, daß man das Gas durch eine verdünnte Jodstärkelösung oder durch eine verdünnte, mit einer kleinen Menge chlorsauren Kaliums versetzte Indigolösung hindurchströmen läßt. Bei Anwesenheit von schwefliger Säure werden beide Flüssigkeiten allmählich entfärbt[1]).

Schwefelwasserstoff, der natürlich nur bei Abwesenheit von schwefliger Säure vorhanden sein kann, gibt sich durch den Geruch oder durch Braunfärbung eines mit Bleilösung getränkten Papierstreifens zu erkennen.

Wird mit schwefliger Säure saturiert, so unterbleibt in jenen Fabriken, die sich verflüssigter Säure bedienen, in der Regel jede Analyse des Gases; anderenfalls begnügt man sich meist mit einer Bestimmung in der Stammerschen Röhre, die jedoch schon der großen Löslichkeit der schwefligen Säure in Wasser wegen notwendig ungenau ausfallen muß und bestenfalls Vergleichswerte liefert.

2. Kesselgase.

Vgl. über deren Analyse und die Beurteilung der Resultate Bd. I, S. 233 ff. und 287 ff.

Es sei auch auf diejenigen Apparate hingewiesen, die den jeweiligen Kohlendioxydgehalt der Gase vermittelst eines Zeigers an einer empirisch graduierten Skala kontinuierlich anzeigen. Hierher gehören u. a. die Luxsche Gaswage, das Dasymeter von Siegert und Dürr, das Ökonometer von Arndt[2]), der Apparat von Schultze[3]); diejenigen Vorrichtungen, die sich unmittelbar in die Leitungen einschalten lassen, sind in vielen Fällen jenen vorzuziehen, die auf Ansammlung und spätere Analyse größerer Gasproben hinzielen, obwohl unter Umständen auch diese wieder besondere Vorteile bieten können.

II. Brenn- und Heizstoffe.

Hinsichtlich der vollständigen Untersuchung der genannten Materialien und der hier besonders wichtigen Vorschriften für richtige Probenahme sind die Spezialabschnitte im ersten Bande dieses Werkes (Bd. I, S. 289 ff.) zu vergleichen. Für die Praxis des Zuckerfabrikbetriebes kommen meist nur vergleichende Bestimmungen der Feuchtigkeit, der Asche (Bd. I, S. 290 u. 506) sowie des Schwefelgehaltes (Bd. I, S. 294 u. 507) in Betracht.

---

[1]) Genauere Angaben über die Bestimmung der schwefligen Säure finden sich auch in den Arbeiten von Buisson. Bull. Ass. Chim., 15, 146 und 17, 640.

[2]) Vgl. Seyffart, a. a. O.

[3]) Vereinszeitschr. **1904**, 914.

IX. Produkte der Rohrzuckerindustrie.

Dem Zwecke des vorliegenden Werkes gemäß kann auf alle Einzelheiten der Untersuchungsweisen für die Ausgangsmaterialien und Produkte der Rohrzuckerindustrie nicht eingegangen werden, um so mehr, als die einschlägigen Methoden trotz zahlreicher, größten Lobes würdiger Arbeiten, doch in vieler Hinsicht noch jener Einheitlichkeit, Sicherheit und allgemeinen Anerkennung entbehren, die sich die weit älteren der Rübenzuckerindustrie allmählich errungen haben. Eingehende Zusammenstellungen bieten dem Fachmanne in erster Linie das ausgezeichnete Buch von Tervooren („Handboek ten Dienste van de Suikerriet-Cultuur en de Rietsuiker-Fabricage of Java“, 2. Aufl., Amsterdam 1908; holländisch), ferner auch Prinsen-Geerligs' Abhandlung im 7. „Berichte der westjavanischen Versuchsstation Kagok“ (Tegal 1904: holländisch; s. auch „Internat. Sugar Journal“, Manchester 1904, Bd. 6, S. 380; englisch), Van Gorkum's Zusätze zu seiner Übersetzung von Prinsen-Geerligs' „Handbuch der Rohrzuckerfabrikation“ (Amsterdam 1910, S. 182; spanisch), Deerrs „Sugar and the Sugar Cane“ (Manchester 1905; englisch), und endlich Pellet-Chenu's Kapitel „Sucre de Canne“ in der französischen Ausgabe des Post-Neumannschen „Traité complet d'analyse chimique“ (Paris 1910); hingegen muß sich die hier zu gebende Darstellung darauf beschränken, nur einige besondere Arbeitsweisen, die als gut und brauchbar empfohlen werden, kurz zu besprechen und auf die Schwierigkeiten hinzuweisen, die sich auch bei ihnen der Erzielung sicherer Resultate noch entgegenstellen.

Vorausgeschickt sei gleich an dieser Stelle, daß bei allen in tropischen Gegenden auszuführenden polarimetrischen Bestimmungen der Einfluß der Temperatur zu berücksichtigen ist. Die aus Europa bezogenen, daselbst bei 20° C mit Normalquarzplatten eingestellten Polarimeter ergeben nämlich, wie Prinsen-Geerligs zeigte[1]), im tropischen Klima bei 30° C zwar noch richtige Ablesungen für diese Quarzplatten, aber nicht mehr für die äquivalente Normalmenge Zucker: statt + 100° findet man für diese nur + 99,7°, es besteht also für ± 1° C eine Differenz von ± 0,03°. Zur Korrektur empfiehlt es sich, da eine Abänderung der optischen Einrichtung umständlich und kostspielig wäre, die Beobachtungsröhren zu verlängern und statt der üblichen von 100, 200 und 400 mm solche von 100,25, 200,50 und 401 mm Länge anzuwenden. Will man eine rechnerische Korrektur vornehmen[2]), so gilt, falls Zucker, Wasser und Lösung die Temperatur t aufweisen, die entsprechend abgeänderte Schönrocksche Formel $s_{20} = s_t + s_t\, 0{,}000318\,(t - 20)$ oder, wenn Polarimeter und Kölbchen bei 17,5° justiert sein sollten, die Formel

$$s_{17,5} = s_t + s_t\, 0{,}00032\,(t - 17{,}5).$$

---

[1]) Archiv f. d. Zuckerindustrie Javas 11, 722; 1903.
[2]) Archiv f. d. Zuckerindustrie Javas 12, 832; 1904.

Aräometer, Spindeln, Refraktometer usw. sind ebenfalls den herrschenden Temperaturen gemäß einzustellen oder entsprechend zu korrigieren.

1. Das Zuckerrohr[1]).

Ein gutes Durchschnittsmuster vom Felde zu ziehen, wie das in der Praxis häufig verlangt wird, ist außerordentlich schwierig, ja eigentlich kaum möglich, denn selbst um nur vergleichbare Resultate zu ergeben, müßten die einzelnen Proben wenigstens annähernd richtige Mittel der Rohrqualitäten jedes Feldes darstellen. Am meisten empfiehlt es sich noch, jeder Parzelle der Versuchsfläche mindestens dreißig Stück Zuckerrohr zu entnehmen, indem man beiden Diagonalen entlang vorgeht; die einzelnen Rohre werden dann der gesamten Länge nach in zwei Hälften und diese in je vier Teile geteilt, worauf man vom ersten Rohre das erste und dritte Stück, vom zweiten Rohre das zweite und vierte Stück auswählt usw. Diejenige Probe, die schließlich zerkleinert wird, soll mindestens 8—10 kg wiegen.

Auch bei der Probenahme aus Waggon- und Schiffsladungen, die am besten während des Entladens geschieht, wird man selbst bei peinlichster Sorgfalt kaum auf wirklich zutreffende und untereinander übereinstimmende Ergebnisse rechnen dürfen.

Betreffs der Untersuchung des Rohres ist zu beachten, daß es bestimmte Teile des Rohres, die den „mittleren Zuckergehalt" enthalten, nicht gibt; der Gehalt an Zucker und auch an Invertzucker variiert vielmehr je nach der Stellung der Glieder am Rohrstengel und nach deren anatomischen Eigenschaften.

Was die direkte Bestimmung des Zuckergehaltes im Rohre anlangt, so ist von den alkoholischen Methoden nur die Extraktion empfehlenswert, wird jedoch (obwohl sie eine gleichzeitige Bestimmung der Holzfaser-Trockensubstanz ermöglicht) nur selten angewandt; unbrauchbar ist die Stammersche Alkoholbreipolarisation, da es bisher nicht gelungen ist, aus Rohr den erforderlichen feinen Brei herzustellen. Die warme alkoholische Digestion gibt ebenfalls keine genügend zuverlässigen Resultate. Bei allen Verfahren, die ein längeres Erwärmen des oft stark sauren Saftes erfordern, empfiehlt es sich nach Krüger, ein wenig Calcium- oder Magnesiumcarbonat zuzusetzen, um nachträgliche Einwirkungen der freien Säure auf den Rohrzucker auszuschließen.

Eine Methode und einen Apparat zur direkten Zuckerbestimmung durch systematisches Auslaugen mittels heißen Wassers hat Zamaron[2]) beschrieben. Die Rohrstücke werden zunächst auf einer besonderen Maschine[3]) (coupe cannes) zu feinen Schnitzelchen zerkleinert,

[1]) Vgl. auch noch Pellet, Études sur la canne à sucre. Nancy **1898**. — Krüger, Das Zuckerrohr und seine Kultur. Magdeburg und Wien **1899**: bes. S. 167 ff.; ferner Krüger, „Zuckerindustrie-Kalender" (Leipzig **1910**; Teil I, S. 20 ff.).

[2]) Bull. Ass. Chim. **15**, 74. Vgl. Pellet, Études sur la canne à sucre, S. 75 ff., und in etwas abgeänderter Weise Pellet-Chenu, S. 382.

[3]) Dupont, Bull. Ass. Chim. **13**, 292; Pellet-Chenu, S. 377 ff.

die man in einem eisernen Mörser zu Pülpe zerstößt. Man bringt sodann 100 g der gut gemischten, womöglich ganz frisch bereiteten Pülpe in den siebartig durchlöcherten Metallkorb des Apparates, stellt diesen in den unten mit einem Ablaßhahne versehenen Behälter ein, gießt auf die Pülpe 200 ccm siedendes Wasser, erhält 10—12 Minuten im Sieden und läßt den wäßrigen Auszug durch den Ablaßhahn in einen Literkolben ab, in den man 10—15 ccm Bleiessig[1]) von 28° Baumé gebracht hat. Dasselbe Verfahren wiederholt man nun nochmals erst mit 200 ccm und dann mit 150 ccm Wasser und laugt auf diese Weise etwa sechsmal aus, so daß sich schließlich im Literkolben 960 ccm Flüssigkeit ansammeln. Nun kühlt man ab, füllt bis zur Marke auf, mischt, filtriert und polarisiert im 400-mm-Rohre; bei Anwendung des von Schmidt und Haensch konstruierten Polarisationsapparates ergeben die abgelesenen Grade, mit 1,3 multipliziert, den prozentischen Zuckergehalt des Rohres. Den im Metallkorbe verbliebenen Rückstand kann man mittels eines dem Apparate beigegebenen Stempels stark auspressen und in dem Korbe selbst bei 100—110° trocknen, wodurch sich (in annähernder Weise) die Menge der in 100 g Rohr enthaltenen Holzfaser-Trockensubstanz ergibt.

Die heiße wäßrige Digestion Pellets wird nach dessen Angaben[2]) wie folgt ausgeführt:

Man wägt das einfache, doppelte oder dreifache Normalgewicht des fein zerkleinerten Rohres ab, bringt die Substanz in einen 100-, 200- bezw. 300-ccm-Kolben, fügt 10, 20 bzw. 30 ccm neutrale Bleiacetat-Lösung[3]) und dann Wasser bis zur Marke hinzu; eine kleine durchlöcherte Bleischeibe, unter das Flüssigkeitsniveau des Kölbchens gebracht, verhindert, daß lufterfüllte Faserteile an die Oberfläche der Flüssigkeit gelangen. Hierauf erhitzt man eine Stunde auf dem siedenden Wasserbade unter öfterem Umschütteln, läßt erkalten, füllt nach Entfernung der Bleischeibe auf und polarisiert schließlich das Filtrat im 200-mm-Rohr; das Ergebnis wird bei Anwendung von 26 g Material und bei Gebrauch des 100-ccm-Kolbens mit $\frac{100 - 2,6}{100} = 0,974$ multipliziert und ergibt dann den Zuckergehalt des Rohres in Prozenten. Am besten führt man nebeneinander zwei bis drei derartige Bestimmungen aus und nimmt deren Mittel.

Die Bestimmung der Trockensubstanz des Zuckerrohres kann in derselben Weise wie bei der Zuckerrübe (s. S. 14) mittels 10 g Substanz geschehen, gibt aber (wegen der Langsamkeit und Schwierigkeit, mit der das Wasser vollständig entweicht, und wegen beginnender Zersetzungen) nur sehr ungefähre Resultate und gestattet daher auch keine zutreffenden Schlüsse auf den Saftgehalt.

---

[1]) Über den Ersatz des basischen Bleiessigs durch neutrales Bleiacetat s. bei Pellet-Chenu, S. 382; ferner noch weiter unten.

[2]) Pellet, Études sur la canne à sucre, S. 87; Pellet-Chenu, S. 381.

[3]) In 1 L. Wasser 300 g dieses Salzes enthaltend.

Vielfach ersetzt man, wie Krüger[1]) erwähnt, in der Praxis die Bestimmung des Zuckergehaltes im Zuckerrohre durch eine Berechnung aus dem Zuckergehalte des ausgepreßten Saftes, indem man ansetzt: $\frac{\text{Zucker im Preßsafte} \times \text{Saftgehalt}}{100} = \text{Zucker des Rohres}$. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind natürlich in hohem Maße unzuverlässig, da der ausgepreßte Teil des Saftes (meist nur 60—65 %!) auch hier eine ganz andere Zusammensetzung zeigt wie der Gesamtsaft, ein bestimmtes Verhältnis beider Zusammensetzungen nicht besteht, und außerdem die Quantität und Qualität der gewogenen Saftmenge von der Art der Zerkleinerung, von der Höhe und Dauer des Druckes beim Pressen und von der Stellung und anatomischen Beschaffenheit der betreffenden Rohrglieder abhängt. Bei Anwendung dieser Preßsaftmethode muß man daher, um wenigstens einigermaßen vergleichbare Zahlen zu erhalten, stets unter ganz genau gleichbleibenden Verhältnissen arbeiten und namentlich in stets gleicher Weise abpressen; empfohlen wird für derlei Bestimmungen entweder die von Fontaine[2]) beschriebene Walzenmühle oder die besonders kräftig konstruierte, bis 2 kg auf einmal verarbeitende Presse von Gallois und Dupont[3]). — Die Zurückberechnung des Zuckergehaltes im Preßsafte auf jenen des ganzen Rohres (die Pellet auf Grund empirisch ermittelter Faktoren vorzunehmen empfiehlt) bleibt aber auch bei Anwendung dieser verbesserten Apparate eine unzuverlässige.

Zur Untersuchung von ausgepreßtem Zuckerrohre (Bagasse, Ampas) — bei dem die Probenahme sehr schwierig ist — finden die beschriebenen Methoden (besonders das Auslaugen oder Auskochen mit heißem Wasser und einigen ccm Bleiessig oder Bleizucker) meistens ebenfalls Anwendung. Verbesserte Verfahren empfahlen in neuerer Zeit De Haan[4]) sowie Davoll[5]). Nach De Haan zerkleinert man das gesamte, reichlich große Muster mit der Hackmaschine, läßt es durch ein Sieb von 7 mm Maschenweite gehen (wobei nichts zurückbleiben darf!), kocht 20 g in einem tarierten Gefäß mit 250 ccm Wasser 15 Minuten (unter Umrühren und Ersatz des verdampfenden Wassers), kühlt ab, setzt 3 ccm Bleiessig zu, wägt, filtriert und polarisiert im 400-mm-Rohre. Nach Davoll zerkleinert man die Probe so weit, daß sie ein Drahtsieb mit etwa 10 Maschen auf 1 qcm ohne Rückstand passiert, zieht 26 g mit Alkohol von 80 % im Extraktionsapparate 1½ Stunden aus, bringt die Lösung auf 100 ccm und polarisiert im 400-mm-Rohre.

Direkte Bestimmungen der Trockensubstanz im Ampas sind langwierig und schwierig; indirekte, z. B. auf Wägung eines bestimmten, stets in gleicher Weise mit Bagasse gefüllten Probegefäßes beruhende

---

[1]) Zuckerindustrie-Kalender **1910**, S. 23; s. auch Pellet, Sucrerie indigène et coloniale **53**, 170; 1899.

[2]) Bull. Ass. Chim. **13**, 291.

[3]) Abbildung bei Pellet-Chenu, S. 379.

[4]) Archiv für die Zuckerindustrie Javas **18**, 118; 1910.

[5]) Internat. Sugar Journal **11**, 381; 1909.

(wobei ein zeitweilig direkt ermittelter Wassergehalt als konstant vorausgesetzt wird), können bestenfalls vergleichbare, für technische Zwecke ausreichende Ergebnisse liefern.

2. Fabrikationsprodukte.

Alle Fabrikationsprodukte sollen in möglichst frischem Zustande, also, wenn tunlich, sogleich nach der Probenahme, analysiert werden, da der Invertzucker und der leicht zersetzliche organische Nichtzucker sie sehr veränderlich machen, namentlich wenn sie stark sauer reagieren; dies gilt besonders auch für fertige Rohzucker, die infolge der Acidität oft schon nach ziemlich kurzer Zeit starke Polarisationsrückgänge aufweisen, die teils durch die Säure selbst bedingt sind, teils (in sehr wechselndem Grade) durch Mikroorganismen verursacht werden. Die Probenahme von solchen Produkten, namentlich von Rohzucker, ist eine äußerst schwierige.

Können Säfte oder Sirupe nicht sofort untersucht werden, so sind konservierende Zusätze unentbehrlich; gut bewährt haben sich auch hier Pastillen von Sublimat (0,01 g auf 100 ccm), doch kann über die erforderliche Höhe des Zusatzes und über die Dauer der Haltbarkeit nur die Erfahrung entscheiden. Bleiessig ist nach Pellet[1]) unter allen Umständen zu vermeiden (s. unten) bzw. durch Bleiacetat (neutrales) zu ersetzen.

Die übliche Polarisation der Rohrzuckerprodukte ergibt, auch wenn (was durchaus nötig ist!) den Einflüssen der Temperatur in der S. 103 erwähnten Weise Rechnung getragen wird, häufig Zahlen für die Zuckergehalte und die Reinheiten, die mit den Betriebsverhältnissen gänzlich unvereinbar sind. Diese Unregelmäßigkeiten werden nach Prinsen-Geerligs größtenteils durch die Art der Klärung mit basischem Bleiessig [2]) bedingt, da dieser aus unreinen und namentlich aus salzhaltigen Lösungen die Fruktose des vorhandenen Invertzuckers in den Bleiniederschlag mit niederreißt. Während vom Traubenzucker nur relativ geringe Mengen in diesen mit eingehen, kann die ausgefällte Fruktose unter Umständen bis 23 % (nach Pellet bei längerer Einwirkungsdauer und höherer Temperatur sogar 40—80, ja binnen fünf Stunden bei 50° C sogar 100 %) der Gesamtmenge betragen, wodurch natürlich die Polarisationen sehr bedeutend erhöht erscheinen. Bei Mühlensäften und Dünnsäften, die meist ziemlich sauer und dabei salzarm sind, tritt diese Erscheinung weniger deutlich hervor, in steigendem Maße jedoch bei Kochklären, Sirupen, Nachprodukten und Melassen, die infolge ihrer dunklen Farbe ohnehin auch einen starken Bleiessigzusatz erfordern. Wünschenswert wäre es daher jedenfalls, den basischen

---

[1]) Bull. Ass. Chim., 17, 52; s. aber Maxwell, Chem.-Ztg. 29. Ref. 87; 1905 und de Haan, a. a. O.

[2]) Prinsen-Geerligs. Archiv f. d. Zuckerindustrie Javas 6, 914; siehe auch 6, Beilage S. 272.

Bleiessig ganz zu verwerfen und als Entfärbungs- und Klärmittel ausschließlich neutrales Bleiacetat anzuwenden, wie dies auch Pellet als allein richtig und unbedingt empfehlenswert befunden hat [1]. In der Praxis stößt dieser Ersatz aber noch auf mancherlei Schwierigkeiten und in der Regel wird der basische Bleiessig als ganz unentbehrlich bezeichnet, um so mehr, als Bleinitrat meist mindestens nicht besser wirkt, neutrales Acetat oder Knochenkohle oft nicht ausreichend entfärbt, und Zinkstaub von ungenügendem und unsicherem Erfolge ist. Um wenigstens stets vergleichbare Resultate zu erhalten, empfiehlt Prinsen-Geerligs, man möge das für die Produkte jeder Fabrik zuzusetzende Maximum an Bleiessig, das deren Melasse zur Polarisation genügend entfärbt, feststellen, dann aber diese nämliche Menge auch bei allen anderen Untersuchungen benützen; jedenfalls müssen aber sämtliche überhaupt vorkommenden Analysen in genau gleichbleibender Weise ausgeführt werden. Pellet rät hingegen, falls das neutrale Acetat oder der mit Essigsäure neutralisierte und gegen empfindliches Lackmuspapier neutral reagierende Bleiessig (in 30 proz. Lösung) nicht genügend entfärbt, entweder in kürzeren Röhren und mittels helleren Lichtes (elektrisches Licht, Acetylenlicht) zu polarisieren oder weitere entfärbende Hilfsmittel, am besten eine kalte Lösung schwefliger Säure oder frisch bereitetes Chlorwasser [2]) oder Natriumhypochlorit oder Chlorkalk und etwas neutrales Bleiacetat anzuwenden (nicht aber basisches Bleinitrat oder Knochenkohle, die fast stets ein Absorptionsvermögen für die Zuckerarten besitzt). Die schweflige Säure bietet noch den Vorteil, gleichzeitig Reste vorhandenen Bleies gänzlich niederzuschlagen, und ist hierzu geeigneter als selbst die besten der anderen zu diesem Zwecke vorgeschlagenen Mittel, z. B. das Natriumoxalat.

Nach Deerr [3]) erreicht man Entfärbungen, die denen mit Bleiessig gleichkommen, durch Klärung mittels Natriumaluminats, Aluminiumsulfats und einer geringen Menge Natriumhydrosulfits. Zur Untersuchung löst man das Normalgewicht in 50 ccm, gibt 3—5 ccm 10 proz. Natriumaluminatlösung (völlig frei von Kohlensäure) hinzu, dann einen kleinen Überschuß von Aluminiumsulfat und schließlich 0,25 g Natriumhydrosulfit; man füllt bis zur Marke auf, filtriert und polarisiert, wobei nach Wunsch auch das Volumen des entstehenden Niederschlages (0,58 ccm) berücksichtigt werden kann.

Nach Versuchen von Horne [4]) bietet bei der Analyse aller Kolonialprodukte der von ihm empfohlene Zusatz festen trockenen Bleisubacetates ganz besondere Vorteile.

---

[1]) Journal des fabricants de sucre **40**, Nr. 15; 1899; Bull. Ass. Chim. **16**, 1007, 1147; ferner **22**, 744 und **25**, 395; Sucrerie indigène **64**, 67; 1904. Neuerdings verwirft Pellet sogar prinzipiell jede Klärung und Entfärbung (Intern. Sugar Journ. **12**, 521; 1910).

[2]) Vorschrift z. Bereitung nach Zamaron, Bull. Ass. Chim. **17**, 52.

[3]) Internat. Sugar Journ. **8**, 388; 1906 und **9**, 127; 1907.

[4]) Bull. Ass. Chim. **23**, 635; 1905. Vereinszeitschr. **59**, 639; 1909.

Prinsen-Geerligs und F. Sachs[1]) fassen auch neuerdings noch ihr Urteil dahin zusammen, daß im allgemeinen kein anderes Mittel den Bleiessig genügend zu ersetzen vermag, daß man ihn aber stets nur neutralen oder schwach sauren Lösungen in möglichst begrenzter Menge zufügen und einen etwa vorhandenen Überschuß durch geeignete Mittel wieder ausfällen soll.

Da die direkte Polarisation der Kolonialprodukte, selbst wenn bei Ersatz des Bleiessigs durch neutrales Acetat die Ausfällung reduzierenden Zuckers und sonstiger reduzierender Stoffe sowie die Veränderung des Drehungsvermögens der reduzierenden Zucker vermieden wird, doch niemals richtige Resultate geben kann, so haben Pellet (a. a. O.) und Tervooren[2]) vorgeschlagen, alle Produkte, die reduzierenden Zucker enthalten, ausschließlich mittels der Inversionsmethode zu untersuchen; ob sich die Praxis diesen Vorschlag aneignen wird, erscheint jedoch noch fraglich, denn obwohl er gegenüber den üblichen Methoden zweifellos einen großen Fortschritt bedeutet, so bietet er doch der Ausführung durch die in vielen tropischen Ländern allein zu Gebote stehenden Hilfskräfte außerordentliche Schwierigkeiten dar; auch kann in wissenschaftlicher Hinsicht eingewandt werden, daß der reduzierende Zucker der Kolonialprodukte fast niemals einheitlicher Natur ist, und deshalb eigentlich die Anwendung keiner der optischen oder chemischen nur für bestimmte Individuen gültigen Konstanten völlig gerechtfertigt erscheint.

Was die Bestimmung des Reinheitsquotienten (s. S. 39) anlangt, so wird von Pellet[3]) und ebenso von Prinsen-Geerligs[4]) darauf hingewiesen, daß bei Rohrzuckersirupen die Unterschiede zwischen den Graden Brix und der wirklichen Trockensubstanz erheblich größer zu sein pflegen als bei Rübenzuckersirupen, indem die Differenzen, die bei konstanter Arbeitsweise einer bestimmten Fabrik allerdings auch ziemlich konstant zu bleiben pflegen, bei Klären und Sirupen ersten Produktes 1—2 %, bei jenen des zweiten Produktes 4—5 %, bei den Melassen aber 7—9 % betragen können. Wenn sich nun auch diese Unterschiede durch stets genau gleichmäßige Ausführung der Analysen (in gleicher Verdünnung, bei gleicher Temperatur bzw. unter Anbringung einer Temperaturkorrektion usw.) bis zu gewissem Grade ausgleichen lassen, so tut man nach Pellet doch besser, sobald es sich um die Erlangung zuverlässiger Resultate handelt, ganz auf die Spindelung (zu der vielfach Brixspindeln mit einer Normaltemperatur von 27,5° C im Gebrauche stehen)[5]), zu verzichten und eine Wasserbestimmung vorzunehmen; der Quotient wäre dann aus dem Ergebnisse der

---

[1]) Zentralblatt f. Zuckerindustrie **17**, 1119; 1909.

[2]) Archiv f. d. Zuckerindustrie Javas **12**, 321; 1904; nach Pellet (Bull. Ass. Chim. **25**, 395; 1907) ist hierbei nur mit neutralem Bleiacetat zu klären und das Volum des Niederschlages nicht zu berücksichtigen.

[3]) Bull. Ass. Chim. **13**, 836 u. **16**, 1140; Pellet-Chenu, S. 388.

[4]) Archiv f. d. Zuckerindustrie Javas **10**, 1093; 1902.

[5]) Krüger, a. a. O.

Inversionspolarisation und dem Resultate der Wasserbestimmung zu berechnen. Aber auch die Wasserbestimmung in Produkten der Rohrzuckerindustrie unterliegt außerordentlichen Schwierigkeiten [1]. Begründet sind diese einerseits in der Anwesenheit des Invertzuckers und besonders der Fruktose, die sich schon bei 95° zu zersetzen beginnt, andererseits in der Natur des organischen Nichtzuckers, der teils selbst sehr zersetzlich ist, teils auch schon bei der üblichen Trocknungstemperatur stetig neue Säuremengen erzeugt, die ihrerseits immer weiteren Rohrzucker invertieren. Pellet empfiehlt deshalb, erst die mit Ammoniak neutralisierten Massen zur Trocknung zu bringen und diese mittels Bimssteinzusatz und höchstens bei 102—103° zu bewirken, wobei jedoch Melassen auch nach 5—5½ Stunden immer noch Differenzen von 1—2 mg ergeben. Nach Krüger [2] sollten Zuckerrohrprodukte, besonders aber Zuckerrohrsäfte, jedenfalls nicht oberhalb einer Temperatur von 90° C getrocknet werden, und auch dies womöglich nur mit Hilfe von Filtertrocknern mit Filtrierpapierrollen, deren große Oberflächen eine gewogene Menge Saft leicht aufzunehmen und das Wasser rasch abzugeben geeignet sind.

Trocknen in der Luftleere wird auch hierbei wohl nicht zu umgehen sein, wenn man genauere Resultate erreichen will; für die große Praxis ist aber die Anwendung von Luftleere meist schon zu kompliziert, und es haben deshalb einschlägige Verfahren, wie die von Drenckmann, von Thorne und Jeffers [3] usw., keine Anwendung gefunden.

Prinsen-Geerligs empfiehlt [4] auf Grund seiner umfassenden Erfahrungen, bessere Rohrzucker, etwa von 95 Pol. an, 2—3 Stunden bei 103—107° zu trocknen, wobei 5 g Substanz genügen; von geringwertigeren Zuckern, Sirupen, Füllmassen u. dgl. löst man 3 g in möglichst wenig heißem Wasser, läßt die Lösung durch 2 Filtrierpapierrollen von je 1 m Länge und 1 cm Höhe aufsaugen und trocknet 4 Stunden bei 105°.

Zur raschen Bestimmung der scheinbaren Reinheit des (stets nur in klarem und luftfreiem Zustande zu untersuchenden) Rohsaftes hat Weinberg ein Verfahren angegeben [5], das, wie folgt, auszuführen ist: 1. Aus der abgelesenen Polarisation und den mit einer bei 17,5° geeichten Spindel bestimmten unkorrigierten Brixgraden ergibt die Schmitzsche Tafel (s. oben S. 40) die Prozente Saccharose; 2. Aus diesen und aus den mit einer bei 17,5° geeichten Spindel bestimmten und der Temperatur entsprechend korrigierten Brixgraden berechnet man die Saftreinheit. Bedient man sich einer bei 27,5° C geeichten Spindel, so hat man die Temperaturkorrektion bei 1. abzu-

---

[1] Gunning, Die Bestimmung des Wassers in den Rohrzuckern. Vereinszeitschr. **1894**, S. 927.

[2] a. a. O., S. 25.

[3] Sucrerie Belge **1898**, S. 499; diese Autoren trocknen bei 50—80 mm Luftleere, im Kohlensäurestrome, und in durch Alkoholdampf auf 65—70° erwärmten Röhrchen.

[4] Archiv f. d. Zuckerindustrie Javas **10**, 1089; 1902.

[5] Archiv f. d. Zuckerindustrie Javas 8, 248; 1900. — Quotiententabellen von Kottmann und Maronier, s. Krüger, a. a. O., S. 40.

ziehen, bei 2. aber hinzuzuzählen; die jedesmalige Rechnung wird durch eine spezielle Tabelle überflüssig gemacht, aus der man die Quotienten unmittelbar ablesen kann.

Was die Bestimmung des reduzierenden Zuckers betrifft, so erwähnt Krüger eine praktisch vielfach übliche, wenngleich wenig genaue Methode, die darin besteht, daß 5 ccm zuvor verdünnte Fehlingsche Lösung mit dem mittels Bleiessig geklärten und verdünnten Rohrsafte bis zur Entfärbung, unter den bei Invertzuckerbestimmungen zu beobachtenden Maßregeln, titriert werden. Man stellt hierbei also fest, wieviel Saft jedesmal erforderlich ist, um 5 ccm Fehlingsche Lösung gerade zu entfärben. Da 1 ccm Fehlingscher Lösung 2,5 mg Invertzucker entspricht, so läßt sich aus dem Ergebnisse der Titration leicht der Invertzuckergehalt des Saftes annähernd berechnen.

Tervooren[1]) leitet die Zusammensetzung auch sehr invertzuckerreicher Produkte mit Hilfe zweier Bestimmungen ab: 1. 13 g Substanz löst man im 100-ccm-Kölbchen, klärt mit 15 ccm Bleiessig, polarisiert das Filtrat wie üblich und verdoppelt das Resultat; 2. 6 g Substanz löst man im 250-ccm-Kolben, klärt mit 15 ccm Bleiessig, füllt auf und filtriert; 50 ccm des Filtrates bringt man in ein 100-ccm-Kölbchen, fällt Blei- und Kalkverbindungen mit 4 ccm Strieglerscher Natriumoxalatlösung [2]), füllt auf und filtriert; 50 ccm des Filtrates, 0,6 g Substanz enthaltend, kocht man 2 Minuten mit Fehlingscher Lösung und bestimmt wie gewöhnlich das metallische Kupfer. Aller weiteren Berechnung überhebt eine Tabelle, die auf Grund der Polarisationen (zwischen 10 und 60 liegend) und der Kupfergewichte (zwischen 100 und 400 mg liegend) den Gehalt an reduzierenden Stoffen direkt abzulesen gestattet. Das Verfahren liefert natürlich (ganz abgesehen von der nach Pellet [3]) unbedingt verwerflichen Klärung mit Bleiessig) bestenfalls nur Vergleichswerte, die aber für viele praktische Zwecke genügend erscheinen.

Eine genauere Methode der Invertzuckerbestimmung in Kolonialprodukten, die auch auf das Reduktionsvermögen des Rohrzuckers in Gegenwart von Invertzucker Rücksicht nimmt, hat Winter [4]) ausgearbeitet. Nach dieser kommen auf je 50 ccm Fehlingscher Lösung stets gleich große Mengen Rohrzucker in gleichbleibender Verdünnung zur Wirkung; um eine solche zu erreichen, ist natürlich eine vorherige Polarisation erforderlich (s. Tabelle XII).

50 ccm Fehlingscher Lösung werden mit 50 ccm des verdünnten Saftes 2 Minuten gekocht, worauf man das ausgefällte Kupferoxydul abfiltriert, auswäscht und, eventuell unter Beihilfe von chlorsaurem Kali, in titrierter Salzsäure löst. Den Überschuß der Salzsäure titriert man mit Natronlauge zurück, und aus jener Menge Natronhydrat, die der

---

[1]) Archiv f. d. Zuckerindustrie Javas **10**, 897; 1902; die Tabelle bei Krüger, a. a. O., S. 65.

[2]) Lippmann, Chemie der Zuckerarten, **1904**, S. 607.

[3]) Sucrerie indigène 64, 67; 1904.

[4]) S. bei Krüger, a. a. O., S. 27.

Tabelle XII [1]).

Tabelle zur Ermittelung der zu verwendenden Saftmenge und der in Anwendung kommenden Faktoren bei der Bestimmung des reduzierenden Zuckers in Rohrzuckersäften (nach Winter).

Anm.: H Gramm Saft sind nach Zusatz von Bleiessig zu 200 ccm zu verdünnen; 150 ccm des Filtrates werden mit schwefelsaurem Natron versetzt und zu 200 ccm aufgefüllt, filtriert und 50 ccm des letzteren Filtrates mit 50 ccm Fehlingscher Lösung 2 Min. gekocht.

P = Polarisation des ursprünglichen Saftes; F × G′ (s. Tab. XIII) = Proz. Glykose.

H	P	F	H	P	F	H	P	F
80.00	10.0	6.67	57.14	14.0	9.33	44.44	18.0	12.00
79.21	1	73	56.74	1	40	44.20	1	07
78.43	2	80	56.34	2	47	43.96	2	13
77.67	3	87	55.94	3	53	43.72	3	20
76.92	4	93	55.55	4	60	43.48	4	27
76.19	5	7.00	55.17	5	67	43.24	5	33
75.47	6	07	54.79	6	73	43.01	6	40
74.77	7	13	54.42	7	80	42.78	7	47
74.07	8	20	54.05	8	87	42.55	8	53
73.39	9	27	53.69	9	93	42.33	9	60
72.72	11.0	7.33	53.33	15.0	10.00	42.11	19.0	12.67
72.07	1	40	52.98	1	07	41.89	1	73
71.43	2	47	52.63	2	13	41.67	2	80
70.80	3	53	52.29	3	20	41.45	3	87
70.18	4	60	51.95	4	27	41.24	4	93
69.57	5	67	51.61	5	33	41.03	5	13.00
68.97	6	73	51.28	6	40	40.82	6	07
68.38	7	80	50.95	7	47	40.61	7	13
67.80	8	87	50.63	8	53	40.40	8	20
67.23	9	93	50.31	9	60	40.20	9	27
66.67	12.0	8.00	50.00	16.0	10.67	40.00	20.0	13.33
66.12	1	07	49.69	1	73	39.80	1	40
65.57	2	13	49.38	2	80	39.60	2	47
65.04	3	20	49.08	3	87	39.41	3	53
64.52	4	27	48.78	4	93	39.22	4	60
64.00	5	33	48.48	5	11.00	39,02	5	67
63.49	6	40	48.19	6	07	38.83	6	73
62.99	7	47	47.90	7	13	38.64	7	80
62.50	8	53	47.62	8	20	38.46	8	87
62.02	9	60	47.34	9	27	38.28	9	93
61.54	13.0	8.67	47.06	17.0	11.33	38.10	21.0	14.00
61.07	1	73	46.78	1	40	37.92	1	07
60.61	2	80	46.51	2	46	37.74	2	13
60.15	3	87	46.24	3	53	37.56	3	20
59.70	4	93	45.97	4	60	37.38	4	27
59.26	5	9.00	45.71	5	67	37.21	5	33
58.82	6	07	45.45	6	73	37.04	6	40
58.39	7	13	45.20	7	80	36.87	7	47
57.97	8	20	44.94	8	87	36.70	8	53
57.55	9	27	44.69	9	93	36.53	9	60

[1]) Krüger, Zuckerindustrie-Kalender **1910**, S. 48.

Tabelle XIII [1]).

Tabelle zur Ermittelung von G′ aus der dem Kupferoxydul äquivalenten Menge Natronhydrat bei der Bestimmung des reduzierenden Zuckers in Rohrzuckersäften (nach Winter).

Anm.: Um den Prozentgehalt eines Saftes an „Glykose" zu ermitteln, stellt man nach der Lösung des Kupferoxyduls in 20 ccm Salzsäure durch Rücktitration den durch das Kupferoxydul bedingten Minderverbrauch an NaOH fest. In Tabelle XI entspricht G′ der in 50 ccm der verdünnten Lösung enthaltenen Menge Glykose. Den Prozentgehalt des ursprünglichen Saftes an Glykose erhält man, indem man die für G′ gefundene Zahl mit dem, neben der Polarisation des Saftes in Tabelle X angegebenen Faktor F multipliziert. Gewichtsanalytisch findet man den Gehalt an Glykose mit Hilfe der Spalte Cu von Tabelle XI.

Cu	G′	NaOH	Cu	G′	NaOH	Cu	G′	NaOH
—			0.070	0.0269	0.0885	0.110	0.0473	0.1391
—			71	0274	0898	111	0478	1404
—			72	0279	0911	112	0483	1417
—			73	0284	0923	113	0488	1429
—			74	0289	0936	114	0493	1442
0.035	0.0092	0.0443	75	0294	0949	115	0499	1455
36	0097	0455	76	0299	0961	116	0504	1467
37	0102	0468	77	0304	0974	117	0509	1480
38	0107	0481	78	0309	0987	118	0514	1493
39	0112	0493	79	0314	0999	119	0520	1505
0.040	0.0117	0.0506	0.080	0.0319	0.1012	0.120	0.0526	0.1518
41	0122	0519	81	0324	1025	121	0531	1531
42	0127	0531	82	0329	1037	122	0536	1543
43	0132	0544	83	0334	1050	123	0542	1556
44	0137	0557	84	0339	1063	124	0548	1569
45	0142	0569	85	0344	1075	125	0554	1582
46	0147	0582	86	0349	1088	126	0559	1594
47	0152	0594	87	0354	1100	127	0564	1606
48	0157	0607	88	0359	1113	128	0570	1619
49	0162	0620	89	0364	1126	129	0576	1632
0.050	0.0167	0.0632	0.090	0.0370	0.1138	0.130	0.0581	0.1644
51	0172	0645	91	0375	1151	131	0586	1657
52	0177	0658	92	0380	1164	132	0591	1670
53	0182	0670	93	0385	1176	133	0597	1682
54	0187	0683	94	0390	1189	134	0603	1695
55	0192	0696	95	0395	1202	135	0608	1708
56	0197	0708	96	0400	1214	136	0613	1720
57	0202	0721	97	0405	1227	137	0618	1733
58	0207	0734	98	0410	1240	138	0624	1746
59	0212	0746	99	0415	1252	139	0630	1758
0.060	0.0218	0.0759	0.100	0.0241	0.1265	0.140	0.0635	0.1771
61	0223	0772	101	0426	1278	141	0640	1783
62	0228	0784	102	0431	1290	142	0645	1796
63	0233	0797	103	0436	1303	143	0651	1809
64	0238	0810	104	0441	1316	144	0657	1821
65	0243	0822	105	0447	1328	145	0662	1834
66	0248	0835	106	0452	1341	146	0667	1847
67	0253	0847	107	0457	1353	147	0672	1859
68	0258	0860	108	0462	1366	148	0678	1872
69	0263	0873	109	0467	1379	149	0684	1885

[1]) Krüger, Zuckerindustrie-Kalender **1910**, S. 49.

Cu	G′	NaOH	Cu	G′	NaOH	Cu	G′	NaOH
0.150	0.0689	0.1897	0.200	0.0970	0.2530	0.250	0.1266	0.3162
151	0694	1910	201	0975	2542	251	1271	3175
152	0699	1923	202	0981	2555	252	1277	3188
153	0705	1935	203	0987	2568	253	1283	3200
154	0711	1948	204	0993	2580	254	1289	3213
155	0716	1961	205	0999	2593	255	1295	3226
156	0721	1973	206	1005	2606	256	1300	3238
157	0726	1986	207	1011	2618	257	1306	3251
158	0732	1999	208	1017	2631	258	1312	3264
159	0738	2011	209	1023	2644	259	1318	3276
0.160	0.0744	0.2024	0.210	0.1029	0.2656	0.260	0.1324	0.3289
161	0749	2036	211	1035	2669	261	1329	3301
162	0754	2049	212	1041	2682	262	1335	3314
163	0760	2062	213	1047	2694	263	1341	3327
164	0766	2074	214	1053	2707	264	1347	3339
165	0772	2087	215	1059	2720	265	1353	3352
166	0777	2100	216	1065	2732	266	1358	3365
167	0782	2112	217	1071	2745	267	1364	3377
168	0788	2125	218	1077	2758	268	1370	3390
169	0794	2138	219	1083	2770	269	1376	3403
0.170	0.0800	0.2150	0.220	0.1089	0.2783	0.270	0.1382	0.3415
171	0805	2163	221	1095	2795	271	1387	3428
172	0810	2176	222	1101	2808	272	1393	3441
173	0816	2188	223	1107	2821	273	1399	3453
174	0822	2201	224	1113	2833	274	1405	3466
175	0828	2214	225	1119	2846	275	1411	3479
176	0833	2226	226	1125	2859	276	1416	3491
177	0838	2239	227	1131	2871	277	1422	3504
178	0844	2252	228	1137	2884	278	1428	3516
179	0850	2264	229	1143	2897	279	1434	3529
0.180	0.0856	0.2277	0.230	0.1149	0.2909	0.280	0.1440	0.3542
181	0861	2289	231	1155	2922	281	1445	3554
182	0866	2302	232	1161	2935	282	1451	3567
183	0872	2315	233	1167	2947	283	1457	3580
184	0878	2327	234	1173	2960	284	1463	3592
185	0884	2340	235	1179	2973	285	1469	3605
186	0889	2353	236	1184	2985	286	1474	3618
187	0894	2365	237	1190	2998	287	1480	3630
188	0900	2378	238	1196	3011	288	1486	3643
189	0906	2391	239	1202	3023	289	1492	3656
0.190	0.0912	0.2403	0.240	0.1208	0.3036	0.290	0.1498	0.3668
191	0917	2416	241	1213	3048	291	1503	3681
192	0923	2429	242	1219	3061	292	1509	3694
193	0929	2441	243	1225	3074	293	1515	3706
194	0935	2454	244	1231	3086	294	1521	3719
195	0941	2467	245	1237	3099	295	1527	3732
196	0946	2479	246	1242	3112	296	1532	3744
197	0952	2492	247	1248	3124	297	1538	3757
198	0958	2505	248	1254	3137	298	1544	3769
199	0964	2517	249	1260	3150	299	1550	3782

zur Lösung des Kupferoxydules erforderlichen Menge Salzsäure äquivalent ist, kann man (nach Tabelle X) G′ ermitteln, dessen Wert, mit dem entsprechenden Faktor der Tabelle IX multipliziert, die Prozente

des im Safte vorhandenen Invertzuckers ergibt. — Den Ausdruck $\frac{\text{Invertzucker} \times 100}{\text{Rohrzucker}}$ pflegt man auch als Invertzucker-Koeffizienten zu bezeichnen und betrachtet ihn als einen wichtigen Vergleichswert für die Beschaffenheit der verschiedenen Produkte.

Allen diesen Methoden gegenüber bleibt nochmals daran zu erinnern, daß der fälschlich „Glykose“ benannte „reduzierende Zucker“ der Zuckerrohrprodukte niemals einheitlicher Natur ist, sondern ein Gemisch von Glykose, Invertzucker, deren Zersetzungs- und deren Umwandlungsprodukten darstellt; betreffs der mannigfachen Natur und weiteren Veränderlichkeit dieser Produkte sei auf die Arbeiten von Lobry de Bruyn und van Ekenstein verwiesen [1]). Verfahren, die ein konstantes Drehungs- und Reduktionsvermögen des reduzierenden Zuckers voraussetzen, können daher, der Natur der Sache nach, niemals für jeden Einzelfall wirklich zutreffende Resultate liefern; es bleibt aber natürlich kein anderes Mittel übrig, als sie trotz dieser Mängel dennoch anzuwenden und sich mit annähernden und vergleichbaren Ergebnissen zu begnügen.

Von näherer Erörterung der mancherlei sonstigen analytischen Spezial-Verfahren, die in der Kolonialzucker-Industrie üblich sind, muß an dieser Stelle abgesehen werden; ohnehin gehen sie in den verschiedenen Rohrzucker erzeugenden Ländern weit auseinander und sind nicht nur von lokalen Bedingungen und von den sehr wechselnden Anforderungen abhängig, die seitens der betreffenden Industrie an die Genauigkeit der chemischen Kontrolle und der Verlustbestimmung gestellt werden, sondern nicht selten auch von Handelsgebräuchen, steuerlichen Maßregeln der Mutterländer, fiskalischen Zwecken, usw., kurz von Einflüssen, denen gegenüber der wissenschaftliche Standpunkt keine oder nur eine nebensächliche Rolle zu spielen pflegt.

Erwähnt sei nur noch, daß es zur Analyse der aus Bagasse (Ampas) und Melasse oder dgl. zusammengemischten Futtermittel („Molascuit“ genannt) zuverlässige Methoden noch nicht gibt; am besten verfährt man daher nach Prinsen-Geerligs [2]), indem man eine abgewogene Menge mit Wasser erschöpfend auslaugt, den Extrakt auf ein bestimmtes Volumen bringt und hierauf Brixgrade, Inversionspolarisation und reduzierende Zucker bestimmt. Die Summe von Rohr- und Invertzucker ergibt den Gesamtzucker, und man kann nun die Reinheit der Melasse, ihre angewandte Menge und den Zucker- und Melassengehalt des Futtermittels berechnen, vorausgesetzt, daß die Rohrmelasse (der Erfahrung entsprechend) im Mittel 60 % Gesamtzucker enthält.

---

[1]) Vereinszeitschr. 1895, 909 und 1090; 1896, 669; 1897, 1026.

[2]) Archiv f. d. Zuckerindustrie Javas Bd. 17, 601; 1909.

Stärke, Dextrin.

Von

Prof. Dr. C. v. **Eckenbrecher**-Berlin,
Vorsteher der Rohstoffabteilung am Institut für Gärungsgewerbe.

I. Stärke.

Die Fabrikation der Stärke beruht im wesentlichen auf sehr einfachen und rein mechanischen Operationen. Diese bestehen darin, das Rohmaterial fein zu zerkleinern, um die stärkehaltigen Zellen bloßzulegen, aus ihm die Stärke mittels Wassers auszuwaschen, diese absetzen zu lassen und zu trocknen.

Wo die mechanische Zerkleinerung nicht ausreicht, den Inhalt der Zellen für das Auswaschen genügend freizulegen, wie bei den Getreidekörnern, überläßt man die Rohmaterialien entweder einer Gärung, oder man wendet Chemikalien an (ätzende Alkalien und Säuren, namentlich schweflige Säure), um hierdurch eine vollkommenere Aufschließung zu bewirken.

In der Praxis findet eine regelmäßige analytische Kontrolle des Fabrikbetriebes nicht statt, so sehr dies zu wünschen wäre. Man begnügt sich im allgemeinen damit, die Rohmaterialien auf ihren Stärkegehalt und das fertige Produkt der Handelsware auf seine Reinheit und den Wassergehalt zu prüfen.

Die Untersuchungen, welche bei der Stärke und der Stärkefabrikation in Betracht kommen, beziehen sich 1. auf das Rohmaterial, 2. auf das Fabrikat, 3. auf die Abfallprodukte und 4. auf die in der Fabrikation zur Verwendung kommenden Hilfsrohstoffe.

A. Die Untersuchung des Rohmaterials.

In Deutschland wird die Stärke vorwiegend aus Kartoffeln und Weizen gewonnen, weniger ausgedehnt ist die Fabrikation von Mais- und Reisstärke.

Alle diese Rohstoffe werden für die Zwecke der Fabrikation hauptsächlich nur auf ihren Stärkegehalt untersucht. Bei den Körnerfrüchten erstreckt sich die Untersuchung noch auf die Bestimmung des Wasser-

gehaltes und bei Weizen auf Feststellung der stickstoffhaltigen Substanzen (Klebergehalt).

Die quantitative Bestimmung der Stärke erfolgt entweder durch einfaches Auswaschen oder auf chemischem Wege oder endlich (bei der Kartoffel) durch die Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

1. Quantitative Bestimmung des Stärkemehls durch Auswaschen des Rohmaterials.

Man weicht eine gewogene Menge des zu untersuchenden Rohmaterials in Wasser ein, zerquetscht dieselbe und wäscht sie, analog der Fabrikation im großen, über einem Siebe von feiner Gaze, oder indem man sie in ein Tuch einbindet, mit Wasser aus, bis das Waschwasser klar abläuft. Mehl knetet man zu einem Teige an, Kartoffeln werden fein zerrieben. Die Stärke geht in das Waschwasser, aus welchem sie sich leicht absetzt. Sie wird durch wiederholtes Dekantieren mit Wasser ausgewaschen, in ein Schälchen gebracht, getrocknet und gewogen.

Um die Stärkeausbeute der Kartoffeln direkt zu bestimmen, konstruierte Günther (Z. Spiritusind. 1884, 93) einen Apparat, in welchem mittels einer Reibetrommel eine gewogene Menge Kartoffeln (250 g) zerrieben und ausgewaschen wird. Das die Stärke enthaltende Waschwasser fließt in einen entsprechend in Grade geteilten Meßzylinder, in welchem es 6 Stunden lang ruhig stehen bleibt. In dieser Zeit setzt sich die Stärke ab, und man kann nach der angebrachten Skala ohne weiteres beurteilen, wieviel Prozent Prima-, Sekunda- und Schlammstärke aus den vorliegenden Kartoffeln gewonnen werden kann.

Genaue Resultate vermag diese rohe Methode des Auswaschens natürlich nicht zu geben; sie gewährt nur ein ungefähres Urteil über den Gehalt an Stärke. Man findet z. B. von 21 % Stärkemehl in Kartoffeln nur 14—15 %; der Rest bleibt in den vermöge unvollständigen Zerreibens unaufgeschlossenen Zellen und auf dem Siebe zurück.

2. Quantitative Bestimmung des Stärkemehls auf chemischem Wege.

Die chemische Feststellung des Stärkegehaltes in den Rohmaterialien geschieht entweder durch die direkte Bestimmung der darin enthaltenen Stärke oder auf indirektem Wege, indem man die Stärke in Traubenzucker (Dextrose) umwandelt, dessen Mengen durch Reduktion einer alkalischen Kupferlösung bestimmt und hieraus den Stärkewert berechnet.

Von den Methoden der indirekten Stärkebestimmung sind zurzeit die gebräuchlichsten die von Reinke, bei welcher die Stärke unter Anwendung von Hochdruck auf die mit Wasser angerührte und mit Milchsäure versetzte Substanz in lösliche Form übergeführt wird, und die von Märcker und Morgen, welche darauf beruht, daß die zu untersuchenden, fein gemahlenen Körner oder getrockneten Kartoffeln durch Kochen mit Wasser verkleistert und die Kohlehydrate durch

Zusatz von Malzextrakt in Lösung gebracht werden. Beide Verfahren werden in der Methode von Lintner) vereinigt, nach welcher die Aufschließung der Stärke durch Diastase und Anwendung von Hochdruck erfolgt.

Die auf die eine oder die andere Weise hergestellte Lösung wird mit Salzsäure invertiert und in ihr der gebildete Zucker mit alkalischer Kupferlösung (Fehlingscher Lösung) entweder gewichtsanalytisch nach Allihn oder maßanalytisch nach Soxhlet bestimmt.

Bezüglich der Durchführung dieser Untersuchungsmethoden verweisen wir auf den Abschnitt „Spiritus".

Zu beachten ist, daß bei der nach den angegebenen Methoden ausgeführten Stärkebestimmung neben der Stärke immer auch die in den zu untersuchenden Substanzen ursprünglich enthaltenen Mengen von Zucker und Pentosanen mit bestimmt und als Stärke berechnet werden, so daß die gefundene Stärkemenge nicht dem wahren Stärkegehalt entspricht, sondern vielmehr den „Stärkewert", d. h. die Menge der in Dextrose (Pentose) überführbaren Kohlehydrate, angibt. Um den wahren Stärkegehalt zu erfahren, muß man deshalb den Gehalt an Zucker und Pentosanen gesondert bestimmen und in Abzug bringen. Die Zuckerbestimmung erscheint besonders wichtig bei der Untersuchung von Kartoffeln auf Stärke, da diese je nach der Reife, nach den Lagerungsverhältnissen und nach der Sorte einen sehr verschiedenen Zuckergehalt aufweisen, der nach Saares Beobachtungen bis 4 % beträgt.

Für die Bestimmung des Zuckergehaltes der Kartoffeln gibt Saare (Fabrikation der Kartoffelstärke, 1897, S. 489) folgende Methode:

1000 g Kartoffeln werden auf einem gewöhnlichen Küchenreibeisen gerieben, die Masse in ein Preßtuch gefüllt und auf einer gewöhnlichen Handpresse abgepreßt. Der abgelaufene Saft wird filtriert. Von dem Filtrat werden 200 g mit 1 ccm Normalschwefelsäure (= 0,04 g SO_3) versetzt, einmal aufgekocht (um die Bakterien zu töten), gekühlt und mit 2 g Reinhefe oder Preßhefe bei Zimmertemperatur der Gärung überlassen. Nach Beendigung dieser (17—18 Stunden) werden von dem gesamten Inhalt des Gärkolbens etwa 100 g abdestilliert, auf 100 g aufgefüllt und darin pyknometrisch oder mit einer Alkoholspindel der Alkoholgehalt bestimmt. Gaben z. B. 200 g Kartoffelsaft 100 g Destillat von dem spezifischen Gewicht 0,9946 bei 15° C, so enthalten die 100 g = 2,94 g Alkohol (Tafel zur Ermittelung des Alkoholgehalts von Alkoholwassermischungen von Dr. Karl Windisch. Berlin, J. Springer, 1893, s. a. S. 277), oder 100 g Saft lieferten 1,47 g Alkohol. Nun geben theoretisch 100 g Dextrose = 48,67 g Alkohol (nach Jodelbaur) es entspricht also 1 g Alkohol = 2,055 g Dextrose, mithin 1,47 g Alkohol = 3,02 g Dextrose in 100 g Saft.

Für die Feststellung des Gehalts der Kartoffeln an Zucker (als Dextrose berechnet) muß noch der Gehalt des Saftes an Trockensubstanz und der Trockensubstanzgehalt der Kartoffeln bekannt sein.

Zur Bestimmung der Trockensubstanz der Kartoffeln werden 1000 g der gut gewaschenen und wieder getrockneten Kartoffelprobe auf einem Gurkenhobel ohne Verlust in Scheiben geschnitten und getrocknet. Es geht dies am schnellsten, indem man die Scheiben in einer sehr großen Porzellanschale so verteilt, daß sie sich gegenseitig möglichst wenig bedecken, und die Schale auf einen großen eisernen Topf mit Wasser setzt, den man anheizt. Nach etwa 12—20 Stunden sind die Scheiben so hart, daß sie sich mahlen lassen. Man läßt sie nun mehrere Stunden (über Nacht z. B.) an der Luft stehen und wägt den Rückstand. Dieser ergibt die lufttrockene Substanz, z. B. = 279,2 g = 27,92 %. Sie wird auf einer Handmühle schnell gemahlen und ein Teil davon (etwa 10 g) in einem bedeckten Blechtiegel oder einem Wägegläschen abgewogen, im Trockenschrank 4 Stunden lang auf 105° C erhitzt, im Exsikkator abgekühlt und wieder gewogen. Gaben z. B. 9,6070 lufttrockene Substanz = 8,7770 g Rückstand, so enthielt die lufttrockene Substanz $\frac{8,777 \,.\, 100}{9,607} = 91,36\ \%$ absolut trockene, d. h. wasserfreie Substanz, und die frischen Kartoffeln $\frac{27,92 \,.\, 91,36}{100} = 25,51\ \%$ wasserfreie oder absolute Trockensubstanz. Der Wassergehalt war demnach 74,49 %.

Für die Bestimmung der Trockensubstanz im Kartoffelsaft wägt man etwa 10 g Saft in Wägegläschen ab und trocknet bis zur Gewichtskonstanz bei 105° C. Gaben 10,1105 g Saft = 0,5925 g Rückstand, so enthält der Saft 5,86 % Trockensubstanz oder 94,14 g Wasser.

Zu diesen gehören 3,02 g Zucker (Dextrose). Enthielten 100 g Kartoffeln 25,51 g Trockensubstanz oder 74,49 g Wasser, so entsprechen diesen im Saft $\frac{74,49 \,.\, 3,02}{94,14}$ g = 2,39 g Zucker. Die Kartoffeln enthalten also 2,39 % Zucker (Dextrose).

Die **Pentosane** werden nach dem Phloroglucidverfahren von **Tollens** bestimmt. Die Bestimmung, welche auf der Überführung der Pentosane und Pentosen in Furfurol durch Salzsäure und Fällung desselben durch Phloroglucin beruht, wird nach **Lintner** folgendermaßen ausgeführt:

Man stellt einen 250—350 ccm fassenden Kolben in eine kleine Eisenschale mit 1 cm tiefer Schicht von **Rose**schem Metall. Der Kolben trägt einen doppelt durchbohrten Gummistopfen mit einer etwa 50 ccm fassenden Hahnpipette, welche 4 cm tief in den Kolbenhals reicht. Durch die andere Bohrung geht ein mit einer Kugel versehenes weites Destillationsrohr, das mit einem Kühler verbunden wird. Diesem wird ein Becherglas mit Marke bei 30 ccm vorgelegt. 3—6 g Substanz werden mit 100 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,06 (= 12 %) im Metallbade so erhitzt, daß in 10—15 Minuten 30 ccm überdestillieren. Man legt ein zweites Becherglas vor, gibt durch die Hahnpipette 30 ccm Salzsäure in den Kolben nach und destilliert wieder 30 ccm ab, usw. Die Destillate filtriert man durch ein kleines Filter zur Entfernung

übergegangener Fette in ein Becherglas mit Marke bei 400 ccm. Man destilliert, bis 1 Tropfen des Destillats auf mit Anilin-Eisessig (9:6) getränktem Papier keine Rotfärbung mehr gibt. Dann setzt man den gesammelten Filtraten die doppelte Menge des zu erwartenden Furfurols an Phloroglucin puriss. Merck (für Körnerfrüchte 0,3 g) zu, das in einigen Kubikzentimetern Salzsäure gelöst ist, und füllt mit 12 proz. Salzsäure auf 400 ccm auf. Man läßt den schwarzen Niederschlag (Phloroglucid) bis zum nächsten Tage absitzen, sammelt ihn auf gewogenem Filter und wäscht mit 150 ccm Wasser, trocknet 3 Stunden bei 105° C und wägt.

Parow vereinfacht die Methode dahin, daß die Salzsäure aus der Hahnpipette ständig in dem Maße zutropft, als sie abdestilliert, und daß das Destillat gleich durch ein kleines Filter in das 400 ccm fassende Becherglas ständig abläuft. Die Endreaktion wird in einem Porzellanschälchen ausgeführt, in das man einen Tropfen des Destillates, einen Tropfen Anilin und einige Tropfen Eisessig gibt.

Zur Erzielung gut übereinstimmender Resultate ist es erforderlich, durch einen Vorversuch die Menge der Pentosane annähernd festzustellen und dann soviel Substanz zu verwenden, daß man in dieser nicht über 0,25 g Pentosane hat, d. h. z. B. für Kartoffeln mit 3—4 % Pentosanen etwa 6 g.

Zur Berechnung der erhaltenen Menge Phloroglucid auf Furfurol teilt man das Gewicht desselben mit einer Zahl, welche für 0,2—0,4 g Phloroglucid zwischen 1,82 und 1,92 schwankt, und multipliziert das erhaltene Furfurol mit 1,84. Die gefundene Zahl ist Pentosan.

Kröber (Journal f. Landwirtschaft 48, 357; 1900) hat die Methode nachgeprüft und bringt eine Tafel zur direkten Übertragung von Phloroglucid in Pentosan. Hiernach entsprechen:

Phloroglucid		Pentosan	Phloroglucid		Pentosan	Phloroglucid		Pentosan
0,100	=	0,0935	0,170	=	0,1554	0,240	=	0,2168
0,110	=	0,1023	0,180	=	0,1642	0,250	=	0,2256
0,120	=	0,1111	0,190	=	0,1729	0,260	=	0,2343
0,130	=	0,1201	0,200	=	0,1817	0,270	=	0,2429
0,140	=	0,1288	0,210	=	0,1904	0,280	=	0,2517
0,150	=	0,1377	0,220	=	0,1992	0,290	=	0,2605
0,160	=	0,1465	0,230	=	0,2081	0,300	=	0,2693

Für die Feststellung des wahren Stärkegehalts der Kartoffeln wurde von G. Baumert und H. Bode (Zeitschr. f. angew. Chem. 13, 1074 u. 1111; 1900) eine Methode ausgearbeitet, welche darauf beruht, daß Stärkemehl in wäßriger Kalilauge leicht löslich, in alkoholischer aber unlöslich und quantitativ fällbar ist. Die Ausführung der Stärkebestimmung geschieht nach diesem Verfahren in folgender Weise:

3 g der sehr fein gemahlenen lufttrockenen Kartoffelsubstanz werden in einem Porzellanbecher mit etwa 50 ccm kaltem Wasser angerührt. Nachdem man das Gemisch unter gelegentlichem Umrühren 1 Stunde stehen gelassen hat, gießt man (zur Entfernung von Zucker usw.) die Flüssigkeit vom Bodensatze durch ein kleines Asbestfilter (Siebplatte

2—3 cm Durchmesser) möglichst vollständig ab. Letzteres bringt man mit den darauf befindlichen Substanzteilchen in den Becher zurück, gibt wiederum 50 ccm Wasser darauf und erhitzt den mit dem Deckel verschlossenen Becher im Soxhletschen Dampftopfe $3^1/_2$ Stunden auf annähernd (nicht über) 3 Atmosphären. Nach dem Abkühlen wird der Inhalt des Bechers mit 150—200 ccm kochenden Wassers in einen 250-ccm-Kolben gebracht und 10 Minuten gekocht, um die Stärke vollständig zu lösen. Nach dem Erkalten füllt man bei 15° zur Marke auf, mischt gut durch und filtriert durch ein Faltenfilter. 100 ccm des Filtrates werden mit 10 ccm einer 10 proz. Natronlauge versetzt, wobei die Opalisierung der Flüssigkeit verschwindet, und eine klare, beliebig lange haltbare Lösung entsteht. Von dieser mischt man 25 ccm unter Umrühren mit etwa 100 ccm 94—96 proz. Alkohol, setzt, bevor sich der Niederschlag zusammenballt, etwa 1 g feinflockigen Asbest hinzu und rührt kräftig, bis der Niederschlag sich schnell unter Klärung der Flüssigkeit absetzt. Wenn dies nach etwa 1 Minute noch nicht geschehen ist, so fügt man unter fortgesetztem Rühren weitere kleine Mengen Asbest hinzu, bis das Absetzen erfolgt.

Hierauf wird, wie bei der Dextrosebestimmung, durch eine vorher ausgeglühte Soxhletsche Asbestfilterröhre unter vorsichtiger Benutzung der Wasserluftpumpe filtriert, indem man zunächst die klare Flüssigkeit abgießt, dann den Niederschlag, ohne ihn mit dem Glasstabe zusammenzudrücken, mit 80 proz. Alkohol anrührt und ebenfalls in möglichst lockerem Zustande auf das Filter bringt und auswäscht. Um ein Festsaugen des Niederschlages während des Auswaschens zu verhindern, ist darauf zu achten, daß sich in der Röhre stets Flüssigkeit befindet. Die letzten Reste des Niederschlages werden am zweckmäßigsten dadurch aus dem Becherglase entfernt, daß man dies mit der zur Zersetzung des Stärkenatriums erforderlichen Salzsäure, und zwar mit 3—5 ccm 5 proz. Salzsäure mittels einer Federfahne auswäscht. Die gelöste Substanz wird durch 25—30 ccm 94—96 proz. Alkohol wieder gefällt und auf das Filter gespült, worauf dies zunächst mit 80 proz. Alkohol, dann mit absolutem Alkohol und zuletzt mit wasserfreiem Äther ausgewaschen wird. Nachdem der Äther durch scharfes Absaugen vollständig entfernt ist, wird das Filter im Luftstrome (im Luft- oder Sandbade) bei 120 bis 130° bis zum konstanten Gewicht getrocknet und nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen. Darauf erhitzt man das Rohr unter Durchleitung eines Luft- oder Sauerstoffstromes vorsichtig in der Richtung des Stromes mit einer Gasflamme. Hierbei verbrennt die Stärke schnell, ohne irgendwelchen kohligen Rückstand zu hinterlassen, bei so niedriger Temperatur, daß der Asbest kaum ins Glühen kommt.

Das Rohr wird im Exsikkator erkalten gelassen und darauf durch Wägung der durch das Glühen entstandene Gewichtsverlust festgestellt. Dieser ist dann gleich derjenigen Stärkemenge, welche in 25 ccm der mit Natronlauge versetzten ursprünglichen Stärkelösung enthalten war, und gleich der in 0,3 g lufttrockener Substanz enthalten gewesenen Stärkemenge, wenn man ihn, entsprechend der durch den Zu-

satz der Natronlauge entstandenen Verdünnung der Lösung, um $^1/_{10}$ erhöht.

Die Umrechnung auf den Prozentgehalt an Stärke in frischer Substanz erfolgt, wenn man das Gewicht der frischen Kartoffel mit f, das der daraus erhaltenen lufttrockenen Substanz mit l und den durch Glühen des Asbestrohres entstandenen Gewichtsverlust mit v bezeichnet, nach der Formel:

$$s = \frac{100\,(v \times 1{,}1)}{0{,}3} \cdot \frac{l}{f}$$

Behrend und Wolfs (Zeitschr. f. angew. Chem. 14, 461; 1901), welche dieses Verfahren nachprüften, erzielten damit bei Kartoffeluntersuchungen sehr genaue Resultate, während sie bei Untersuchungen von Weizen und Mais zu niedrige Zahlen erhielten. Sie empfehlen für das Filtrieren etwas weitere Röhrchen (von 20—22 mm lichter Weite) und Verbrennen der Stärke im Sauerstoffstrom.

Nach H. Witte (Zeitschr. f. angew. Chem. 17, 65; 1904), welcher das Baumert-Bodesche Verfahren für die Untersuchung von Weizenmehl und Handelsstärke abänderte, genügen für Weizenmehl 1 g Substanz und zweistündiger Druck von 4 Atm.

Neuerdings hat dann Baumert (Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahr.- und Genußmittel 18, 167; 1909) seine Methode dadurch wesentlich vereinfacht, daß er zur Aufschließung der Substanz bzw. zur Auflösung der Stärke nach dem Vorgange von C. J. Lintner rauchende Salzsäure benutzte. In dieser Abänderung ist sein Verfahren auch auf alle Stärkearten (Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais) anwendbar. Der Gang der Untersuchung ist folgender:

3 g der feinstgepulverten Substanz werden in einem Becherglase mit 2—5 ccm Wasser gleichmäßig verrieben und unter fortgesetztem Umrühren und Abkühlen (durch Einstellen in kaltes Wasser) mit 10 ccm Salzsäure (1,19) versetzt. Nachdem in längstens 10 Minuten die gequollene Masse dünnflüssig geworden ist, fügt man unter forgesetztem Rühren und guter Kühlung Natronlauge (20 proz.) im Überschuß hinzu, spült den Inhalt des Becherglases mit Wasser in ein 250-ccm-Kölbchen, füllt unter Umschütteln zur Marke auf und filtriert nach dem Absetzen durch ein Faltenfilter.

25 ccm des Filtrates werden nach Zugabe von etwa 1 g feinflockigem Asbest unter kräftigem Umrühren mit 50—60 ccm Alkohol (94—96 proz.) gefällt. Sobald der Niederschlag sich klar abgesetzt hat, sammelt man ihn unter Benutzung der Wasserluftpumpe in einem vorher ausgeglühten Asbestfilterröhrchen, wäscht ihn mit Alkohol unter Zusatz von 3—5 ccm verdünnter Salzsäure (zur Zersetzung des Stärkenatriums), darauf mit 80 proz., dann mit absolutem Alkohol und zuletzt mit Äther aus. Nachdem des Röhrchen getrocknet und gewogen ist, wird der Inhalt im Sauerstoffstrom geglüht und nach dem Erkalten das Röhrchen zurückgewogen. Der Gewichtsverlust wird als Stärke in Rechnung gestellt.

Zur direkten Bestimmung des Stärkestoffs eignen sich ferner die von Lindet und von Kaiser angewendeten Methoden.

Um das die Stärkekörner in einem festen Netz umgebende Gluten zu lösen, läßt Lindet (Märcker-Delbrück, Spiritusfabrikation; Wochenschr. f. Brauerei 1896, 1302) auf das gemahlene Getreidekorn salzsaure Pepsinlösung wirken. Hierbei wird das Stärkemehl von dem Gluten befreit, so daß es nun von den übrigen Teilen mechanisch getrennt werden kann. Die Ausführung ist folgende: Etwa 10 g Körner werden gemahlen, in einen Erlenmeyer-Kolben gebracht und mit einer Lösung, die 2 % Pepsin und 1,5 % Salzsäure enthält, 12—24 Stunden unter zeitweiligem Durchschütteln auf einer Temperatur von 40—50° C gehalten. Der Rückstand wird dann in Beutelseide eingefaltet und in einer Schale mit Wasser durchgeknetet, bis kein Stärkemehl mehr gewonnen wird. Dies wird unter Zusatz von Formaldehyd zum Absetzen gebracht, auf einem mit gewogener Menge gewaschenen und kalzinierten Bimssteins beschickten Filter gesammelt und mit diesem bei 50° C und dann bei 105° C getrocknet. Die Methode gestattet die Bestimmung von Stärke neben viel Zucker.

Das Verfahren von Kaiser (Märcker-Delbrück, Spiritusfabrikation u. Chem.-Ztg. 26, 180; 1902) beruht auf der vollständigen Ausfällung verkleisterter Stärke durch Jod bei Gegenwart von essigsaurem Natron. Von einer durch Verkleisterung und Abkühlen erhaltenen einprozentigen Stärkelösung werden 50 ccm mit 10 g Natriumacetat versetzt, auf 50° C erwärmt und unter Rühren mit 25 ccm Jodlösung (5 g Jod und 10 g Jodkalium im Liter) gefällt, so daß ein kleiner Jodüberschuß vorhanden ist. Der Niederschlag wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit einer 3 proz. Natriumacetatlösung gewaschen, mit Alkohol in eine Porzellanschale gespült und mit etwa 5 ccm einer 5 proz. alkoholischen Kalilösung versetzt und gelinde erwärmt, wobei amorphe Stärke zurückbleibt. Man säuert dann mit alkoholischer Essigsäure genügend an, läßt zur Entfernung allen Alkalis einige Zeit stehen und bringt den Niederschlag auf des gewogene Filter zurück, wäscht achtmal mit heißem Weingeist, dann mit absolutem Alkohol und Äther und trocknet vier Stunden bei 120° C. Die Stärke muß sich in Wasser fast klar lösen, ein Rückstand ist nach dem Trocknen abzuziehen. Da die Stärke sehr hygroskopisch ist, muß im geschlossenen Gefäß gewogen werden.

3. Bestimmung der Stärke durch Polarisation.

Von den verschiedenen in Vorschlag gebrachten polarimetrischen Untersuchungsmethoden mögen hier diejenigen von C. J. Lintner und E. Ewers beschrieben werden.

Das Verfahren von C. J. Lintner (Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **1907**, 109 und Wochenschr. f. Brauerei **1909**, 306), welches zur Bestimmung der Stärke in Gerste angewendet wird, ist folgendes: 5 g feinstgemahlener Gerste werden in einer Reibschale zur Vermeidung von

Klumpenbildung mit 20 ccm Wasser gut verrieben und mit 30 ccm konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1,19) vermischt. Man läßt die Mischung 30 Minuten stehen, wobei der anfänglich hellgelbe Brei bald dunkler und dünnflüssiger wird. Darauf spült man die Flüssigkeit mit Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,125 unter Zuhilfenahme einer Gummifahne in ein 200-ccm-Kölbchen, setzt 10 ccm einer 4 proz. Phosphorwolframsäurelösung (zur Klärung) hinzu und füllt mit verdünnter Salzsäure zur Marke auf. Nach tüchtigem Umschütteln wird durch Faltenfilter, dessen Spitze zweckmäßig durch ein kleines glattes Filter geschützt ist, filtriert und das vollkommen klare Filtrat in einem 200-mm-Rohr mit Natriumlicht polarisiert. Statt 5 g Gerste können auch, unter Beobachtung der entsprechenden Verhältnisse (10 ccm Wasser, 15 ccm konzentrierte Salzsäure, 100-ccm-Kölbchen), 2,5 g Substanz angewendet werden.

A. Schall (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel 1909, l. 2., 157) fand, daß bei der direkten Anwendung des Lintnerschen Verfahrens auf Kartoffeln die Lösungen sich sehr verschieden und häufig sehr schlecht klären ließen. Nach seinen Versuchen kann die Klärung fortfallen, wenn man den abgewogenen Kartoffelbrei auf ein stärkedichtes Asbestfilter bringt und durch Absaugen und Auswaschen mit Wasser von den gelösten Stoffen befreit. Bei Verwendung einer Filterplatte von 5 cm Durchmesser genügten 0,6 g Asbest. Der hierdurch entstehende sehr geringe Fehler (bei einem spez. Gew. des Asbestes von 3,0 = 0,2 ccm) läßt sich bei Anwendung einer abgewogenen Menge Asbest leicht korrigieren. Bei genauen Bestimmungen ist auch für die in Salzsäure unlöslichen Zellstoffe eine Korrektur anzubringen. Im Mittel mehrerer Versuche wurde das Volumen des in Salzsäure Unlöslichen für 10 g Kartoffeln zu 0,38 ccm festgestellt. Die bei 20 g anzuwendende gesamte Korrektur würde demnach 0,96 ccm betragen. Als zweckmäßigste Ausführungsform des Verfahrens bei Kartoffeln wurde von Schall folgende gefunden: 20 g des gut gemischten homogenen Kartoffelbreies werden auf eine mit stärkedichter Asbestlage versehene Asbestplatte gebracht, nachdem die Saugpumpe angestellt worden ist. Der Rückstand wird dreimal mit je 5—10 ccm Wasser, dreimal mit je etwa 5 ccm 96 proz. Alkohol und endlich mit wenig Äther ausgewaschen. Nun bringt man den Rückstand mit dem Asbest in die zum Abwägen des Breies benutzte Schale zurück, verteilt ihn mit 20 ccm Wasser, fügt 40 ccm konzentrierte Salzsäure (1,19) hinzu und verrührt die Masse möglichst gleichmäßig. Nach etwa 1/4 stündigem Stehen rührt man nochmals gut durch, läßt noch weiter 15 Minuten stehen, spült die Masse alsdann mit Wasser in einen 200-ccm-Kolben und füllt unter Beobachtung der Normaltemperatur des Kolbens mit Wasser zur Marke auf. Für die in der Flüssigkeit suspendierten festen Stoffe kann eine Korrektur angebracht werden, welche rund 0,9 ccm betragen würde. Nach dem Durchmischen wird filtriert und das Filtrat bei Normaltemperatur polarisiert.

Erheblich umständlicher ist das Verfahren von E. Ewers (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel 16, 509; 1908). Hiernach werden 5 g Substanz mit 5 ccm verdünnter Salzsäure, welche für Getreidestärke 1,125 % und für Kartoffel- und Marantastärke 0,422 % HCl enthält, in einen 100-ccm-Kolben geschüttelt und mit weiteren 25 ccm der Salzsäure nachgespült. Der Kolben wird genau 15 Minuten in ein siedendes Wasserbad gestellt und ist während der ersten 3 Minuten mehrmals umzuschwenken. Nach der Erhitzung wird auf etwa 90 ccm aufgefüllt, auf 20⁰ abgekühlt, mit molybdänsaurem Natrium (120 g MoO_3 in 1 L.) geklärt, auf 100 ccm aufgefüllt, filtriert und polarisiert.

4. Bestimmung des Stärkegehaltes (Stärkewertes) durch Ermittelung des spezifischen Gewichtes (bei Kartoffeln).

Für den Stärkefabrikanten ist es nicht möglich, immer die mechanische oder die chemische Analyse zur Beurteilung der zu verarbeitenden Materialien anzuwenden, weil beide zu viel Zeit in Anspruch nehmen. Bei den Körnerfrüchten muß es ihm oft genügen, die Bruchfläche, Maß und Gewicht der Körner in Betracht zu ziehen; für die Kartoffeln aber steht ihm noch eine andere, schnell auszuführende Untersuchungsmethode zur Verfügung, die genügend genaue Resultate ergibt, nämlich diejenige, welche auf der Bestimmung des spezifischen Gewichtes beruht.

Das ziemlich hohe spezifische Gewicht des Stärkemehles und der Umstand, daß die Trockensubstanz der Kartoffel zum weitaus größten Teil aus Stärkemehl besteht, brachte zuerst Berg auf den Gedanken, es müsse zwischen dem spezifischen Gewicht und dem Stärkegehalt der Kartoffeln ein bestimmtes Verhältnis bestehen. Er fand seine Vermutung bestätigt und stellte eine Gleichung auf, durch welche man aus dem ermittelten spezifischen Gewicht den Stärkegehalt der Kartoffeln berechnen konnte. Die durch seine Methode erhaltenen Resultate waren aber sehr wenig genau, weil er die seiner Berechnung zugrunde gelegten Stärkemehlbestimmungen durch einfaches Auswaschen vorgenommen hatte. Später wurde die Methode durch Lüdersdorff, Balling und Holdefleiß, welche die Stärkebestimmungen auf chemischem Wege genauer ausführten, verbessert. Dann waren es Märcker, Behrend und Morgen, welche unter Anwendung der inzwischen vervollkommneten Stärkebestimmungsmethoden die Frage von neuem einer Bearbeitung unterzogen. Sie untersuchten eine große Anzahl verschiedener Kartoffeln (144 Sorten) auf ihren Trockensubstanzgehalt, Stärkegehalt und das spezifische Gewicht und berechneten daraus eine Tabelle, indem sie die mittlere Differenz zwischen Stärkemehl- und Trockensubstanzgehalt, die sich als 5,752 % ergab, zugrunde legten. Diese Tabelle ist nach Märckers Handbuch der Spiritusfabrikation folgende.

Da einerseits in den Kartoffeln immer lufterfüllte Hohlräume in wechselnden Mengen vorkommen, die einen Einfluß auf die Höhe des spezifischen Gewichts ausüben, andrerseits die für die Aufstellung obiger Tabelle verwendeten Stärkebestimmungen nach einer keineswegs als

Bestimmung des Prozent-, Trocken- und Stärkegehaltes der Kartoffeln aus dem spezifischen Gewicht nach Behrend, Märcker und Morgen.

Spezifisches Gewicht	Trockensubstanz Proz.	Stärkemehl Proz.	Spezifisches Gewicht	Trockensubstanz Proz.	Stärkemehl Proz.	Spezifisches Gewicht	Trockensubstanz Proz.	Stärkemehl Proz.	Spezifisches Gewicht	Trockensubstanz Proz.	Stärkemehl Proz.
1,080	19,7	13,9	1,100	24,0	18,2	1,120	28,3	22,5	1,140	32,5	26,7
081	19,9	14,1	101	24,2	18,4	121	28,5	22,7	141	32,8	27,0
082	20,1	14,3	102	24,4	18,6	122	28,7	22,9	142	33,0	27,2
083	20,3	14,5	103	24,6	18,8	123	28,9	23,1	143	33,2	27,4
084	20,5	14,7	104	24,8	19,0	124	29,1	23,3	144	33,4	27,6
085	20,7	14,9	105	25,0	19,2	125	29,3	23,5	145	33,6	27,8
086	20,9	15,1	106	25,2	19,4	126	29,5	23,7	146	33,8	28,0
087	21,2	15,4	107	25,5	19,7	127	29,8	24,0	147	34,1	28,3
088	21,4	15,6	108	25,7	19,9	128	30,0	24,2	148	34,3	28,5
089	21,6	15,8	109	25,9	20,1	129	30,2	24,4	149	34,5	28,7
1,090	21,8	16,0	1,110	26,1	20,3	1,130	30,4	24,6	1,150	34,7	28,9
091	22,0	16,2	111	26,3	20,5	131	30,6	24,8	151	34,9	29,1
092	22,2	16,4	112	26,5	20,7	132	30,8	25,0	152	35,1	29,3
093	22,4	16,6	113	26,7	20,9	133	31,0	25,2	153	35,4	29,6
094	22,7	16,9	114	26,9	21,1	134	31,3	25,5	154	35,6	29,8
095	22,9	17,1	115	27,2	21,4	135	31,5	25,7	155	35,8	30,0
096	23,1	17,3	116	27,4	21,6	136	31,7	25,9	156	36,0	30,2
097	23,3	17,5	117	27,6	21,8	137	31,9	26,1	157	36,2	30,4
098	23,5	17,7	118	27,8	22,0	138	32,1	26,3	158	36,4	30,6
099	23,7	17,9	119	28,0	22,2	139	32,3	26,5	159	36,6	30,8

einwandsfrei anzusehenden Methode ausgeführt wurden, so ist nach Märcker (Hdb. d. Spiritusfabrikation, 8. Aufl., S. 148) die Fehlergrenze der Schätzung des Stärkegehalts der Kartoffel nach dem spezifischen Gewicht keine kleine, und man darf höchstens hoffen, den Stärkegehalt auf ± 1 % genau danach zu finden; d. h. eine Kartoffel, die nach dem spezifischen Gewicht zu 23 % Stärke eingeschätzt wird, kann in Wirklichkeit 22 oder 24 % enthalten, ja man darf sich nicht wundern, wenn in einzelnen Fällen Abweichungen von ± 2 % und gelegentlich sogar darüber vorkommen.

Bei der Benutzung der Tabelle, die eigentlich für den Spiritusfabrikanten berechnet ist, muß ferner beobachtet werden, daß die Bestimmung der Stärke nach dem spezifischen Gewicht nicht den wahren Stärkegehalt, sondern wiederum nur den sich aus Stärke und anderen Kohlehydraten, namentlich Zucker, zusammensetzenden Stärkewert angibt. Deshalb muß der Stärkefabrikant, wenn er von vorstehender Tabelle Gebrauch macht, von dem darin angegebenen Stärkegehalt eine dem durch Bestimmung des spezifischen Gewichts mit bestimmten Zucker entsprechende Stärkemenge in Abzug bringen, für welche nach Saare ein Mittelwert von 1,5 % anzusetzen ist.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts fester Körper kann auf indirektem oder direktem Wege geschehen.

Bei der indirekten Bestimmung wird das spezifische Gewicht einer Flüssigkeit demjenigen des festen Körpers gleich gemacht und dann das spezifische Gewicht der Flüssigkeit durch Aräometer oder auf irgend eine andere Weise bestimmt. Auf ihr beruht die Untersuchungsmethode von Kroker. Es wird eine größere Anzahl Kartoffeln (20—30) in ein zum Teil mit Wasser gefülltes zylindrisches Glas gebracht und von einer konzentrierten Salzlösung unter Umrühren so lange hinzugefügt, bis etwa $^1/_3$ der Kartoffeln zu Boden sinkt, $^1/_3$ in der Flüssigkeit schwimmt und $^1/_3$ an der Oberfläche schwebt. Hierauf bestimmt man das spezifische Gewicht der Flüssigkeit, dem also das spezifische Gewicht der Kartoffeln entspricht, und liest aus der obigen Tabelle den Stärkegehalt ab. Man kann auch so verfahren, daß man eine Anzahl Gefäße mit Salzlösungen verschiedener Konzentrationen nebeneinander aufstellt und die zu prüfenden Kartoffeln nacheinander in die verschiedenen Lösungen bringt, bis man die dem spezifischen Gewicht der Kartoffeln entsprechende Konzentration findet. Im ganzen ist diese Methode ziemlich umständlich und sie liefert wenig zuverlässige Resultate.

Zu genaueren Resultaten führt die Bestimmung des spezifischen Gewichts auf direktem Wege.

Das spezifische Gewicht eines Körpers wird nach der bekannten Formel

$$s = \frac{g}{v}$$

gefunden, indem man das absolute Gewicht (g) desselben durch das Gewicht eines gleichen Volumens Wasser (v) dividiert. Es kommt also bei dieser Bestimmung darauf an, festzustellen, wie viel das einer gewogenen Menge Kartoffeln gleiche Volumen Wasser wiegt.

Dies geschieht nach Stohmann mittels des von ihm konstruierten, in Fig. 38 und 39 abgebildeten Apparates auf folgende Weise: Man füllt einen etwa 3 L. haltenden Glaszylinder unter Anwendung genau justierter Maßgefäße mit Wasser, bis die von einer über den Zylinder gelegten Brücke herabreichende feine Metallspitze den Wasserspiegel gerade berührt. Wenn man die letzte Wassermenge vorsichtig aus einer graduierten Bürette zufließen läßt, so hält es nicht schwer, diesen Punkt genau zu treffen. Die Menge des in den Zylinder gelassenen Wassers wird notiert, der Zylinder dann geleert und sorgfältig getrocknet. Hierauf wägt man genau 1000 g Kartoffeln ab, tut sie in den Zylinder und füllt abermals bis zur Nadelspitze mit Wasser auf. Der Wenigerverbrauch an Wasser entspricht dem Volumen des durch die Kartoffeln verdrängten Wassers, und die Anzahl der Kubikzentimeter des letzteren drückt das Gewicht desselben in Grammen aus.

Es enthalte z. B. der bis zur Spitze mit Wasser gefüllte

Zylinder leer (ohne Kartoffeln) . . . . = 2950 ccm
mit 1000 g Kartoffeln . . . . = 2049 -

so ist das Volumen des durch die Kartoffeln verdrängten Wassers = 901 ccm.

Mithin ist das spezifische Gewicht der Kartoffeln $= \frac{1000}{901} = 1{,}109$, und diesem entspricht nach der Tabelle auf Seite 126 ein Stärkewert von 20,1 %. Wenn die Bestimmung mit Sorgfalt ausgeführt wird, wenn man namentlich darauf achtet, daß die Kartoffeln gut gereinigt sind, und sich an dieselben im Wasser keine Luftblasen ansetzen, so liefert sie sehr genaue Resultate.

Die am häufigsten angewendeten Methoden beruhen auf einer direkten Bestimmung des Volumens der Kartoffeln durch Wägung unter Wasser. Wägt man die Kartoffeln erst in der Luft und dann in Wasser, so erhält man, da nach dem Archimedischen Prinzip jeder Körper beim Wägen in einer Flüssigkeit so viel an Gewicht verliert, als der Raum

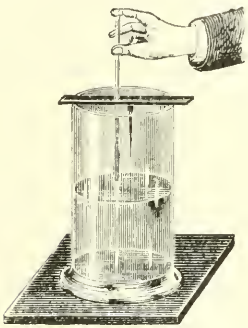


Fig. 7.

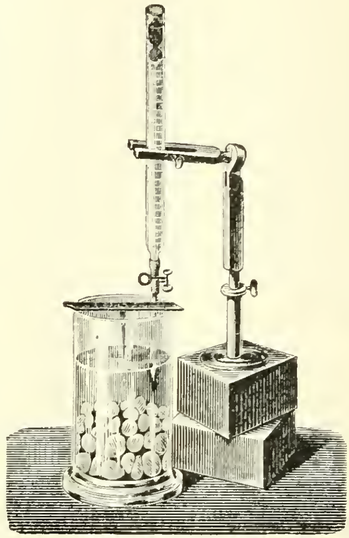


Fig. 8.

der von ihm verdrängten Flüssigkeit wiegt, in der Differenz der Gewichte das Volumgewicht der Kartoffeln. Wiegen z. B. 5000 g Kartoffeln unter Wasser nur 525 g, so beträgt ihr Volumgewicht 5000 — 525 = 4475 g. Das spezifische Gewicht der Kartoffeln ist demnach:

$$s = \frac{g}{v} = \frac{5000}{4475} = 1{,}117$$

und der Stärkewert nach der Tabelle auf S. 126 = 21,8 %.

Um die zu dieser Bestimmung nötigen Wägungen schnell und sicher ausführen zu können, dienen verschiedene, besonders für diesen Zweck eingerichtete Wagen.

Unter ihnen ist diejenige von Fesca die älteste. Sie zeigt an, wieviel das durch die Kartoffeln verdrängte Wasser wiegt, und aus der ihr beigegebenen Tabelle kann man unmittelbar aus dem Gewichte der verdrängten Wassers den Stärkewert der Kartoffeln ersehen.

Die später von Hurtzig, Schwarzer und Reimann konstruierten Wagen geben dagegen an, wieviel die Kartoffeln selbst unter Wasser wiegen.

Die Feskasche Wage wurde von Hurtzig zum bequemeren und schnelleren Gebrauch in eine Federwage umgewandelt; von Schwarzer wurde sie als Dezimalwage mit Laufgewicht eingerichtet und auf dem längeren Wagebalken mit einer Teilung versehen, an der gleich die Stärkeprozente abzulesen sind.

Am weitesten verbreitet ist die in Fig. 9 abgebildete Reimannsche Kartoffelwage. Sie ist gleichfalls eine Dezimalwage, die an dem längeren Arm des Wagebalkens eine Gewichtsschale und an dem kürzeren zwei übereinander hängende Drahtkörbe zur Aufnahme der zu prüfenden Kartoffeln trägt, und wird auf dem Bügel des dazu gehörigen Wasserbehälters mittels einer Schraubenmutter befestigt.

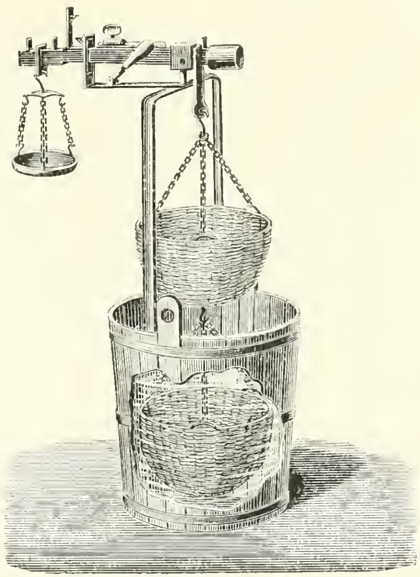


Fig. 9.

Die Bestimmung wird mit dieser Wage folgendermaßen ausgeführt:

Man füllt zunächst den Bottich mit destilliertem Wasser oder reinem Regenwasser von 14° Réaumur oder 17,5° Celsius so weit an, daß der untere, frei schwebende Korb ganz von demselben bedeckt ist, und stellt dann die Wage vermittelst des oberhalb des Wagebalkens angebrachten Schiebegewichts ein, wobei die genaue Einstellung durch Schneiden einer Kartoffel bewirkt wird. Hierauf wägt man in dem oberen Korbe genau 5 kg der zu untersuchenden Kartoffeln ab, bringt sie alsdann in den unteren, im Wasser befindlichen Korb und bestimmt ihr Gewicht unter Wasser.

Aus der S. 131 beigefügten, Märcker-Delbrücks Handbuch der Spiritusfabrikation, 9. Aufl., entnommenen Tabelle liest man alsdann den dem Gewicht der Kartoffeln in Wasser entsprechenden Stärkewert ab. Jedoch müssen natürlich auch hier für die Zwecke der Stärkefabrikation von den angegebenen Zahlen für den Stärkewert 1,5 % in Abzug gebracht werden.

Bei der Ausführung der Bestimmung dürfen folgende Vorsichtsmaßregeln nicht außer acht gelassen werden, wenn genaue Resultate erhalten werden sollen.

1. Das zur Bestimmung verwendete Wasser soll womöglich destilliertes (Kondenswasser) oder Regenwasser sein, da sich aus Brunnenwasser leicht kohlensaurer Kalk abscheidet, der durch Ansetzen an die Ketten und den Korb das Gewicht der letzteren verändern kann.

2. Die Temperatur des Wassers muß 14^0 R = 17,5 C betragen, da die Tabellen für diese Temperatur ermittelt sind. Auch die Kartoffeln müssen die gleiche Temperatur haben.

3. Der untere Korb soll vollständig frei schweben und vor dem Wägen der Kartoffeln unter Wasser und nach demselben gleich tief ins Wasser tauchen, weil sonst die Ketten sich bald mehr, bald weniger unter Wasser befinden, wodurch natürlich Gewichtsdifferenzen entstehen. Man erreicht dies am sichersten, wenn man den Bottich mit einem Ausflußrohr versieht. Hat man beim Einstellen der Wage den Bottich bis zum Ausflußrohr gefüllt, so fließt beim Einbringen der Kartoffeln in den unteren Korb das verdrängte Wasser ab, so daß das Niveau des Wassers immer gleich hoch bleibt. Als sehr praktisch hat es sich erwiesen, die Ketten durch zwei Drähte zu ersetzen. Der eine derselben verbindet zwei gegenüberliegende Punkte des Korbrandes und ist in der Mitte mit einer Öse versehen, in welcher der zweite, in einen Haken zum Anhängen endende Draht befestigt wird.

4. Zur Bestimmung sollten möglichst mindestens 5 kg Kartoffeln verwendet werden, da bei der großen Verschiedenheit auch der unter ganz gleichen Verhältnissen gewachsenen Kartoffeln eine kleinere Menge keinen Anhalt zur Beurteilung eines größeren Postens geben würde.

5. Die Kartoffeln müssen sorgfältig gewaschen und mit einer scharfen Bürste gereinigt und hiernach wieder, am besten durch Abreiben mit einem Tuche, abgetrocknet werden. Erfolgt das Abtrocknen durch Liegenlassen an der Luft, so darf dies nicht zu lange dauern, damit die Kartoffeln nicht austrocknen.

6. Soll die Untersuchung schnell ausgeführt werden, so kann man, um Zeit zu sparen, die Kartoffeln auch verwenden, ohne sie wieder abgetrocknet zu haben. Hierbei ist jedoch das den Kartoffeln anhaftende Wasser zu berücksichtigen. Es müssen dann statt 5000 g trockene Kartoffeln 5050 g nasse Kartoffeln abgewogen werden.

7. Faule, kranke, unreife, verschrumpfte, stark gekeimte und sonst unnormale Knollen sind von der Bestimmung auszuschließen, da die Tabellen nur für gesunde Kartoffeln zutreffend sind. Bei trockenfaulen Kartoffeln können die faulen Stellen ausgeschnitten werden. Knollen, die infolge innerer Hohlräume auf dem Wasser schwimmen, werden durchgeschnitten und solche, die auch dann noch schwimmen, von der Wägung ausgeschlossen. Hart gefrorene Kartoffeln läßt man nach Saare am besten in angewärmtem Wasser auftauen, wobei der Schmutz abfällt, wägt sie naß schnell in dem oberen Korb und dann unter Wasser. Nach Abzug von 1 % Stärke erhält man ein genügend genaues Resultat.

Tafel zur Bestimmung des Trockengehaltes und des Stärkewertes der Kartoffeln aus dem spezifischen Gewicht mittels der Reimannschen Wage nach Behrend, Märcker und Morgen (1879), revidiert und erweitert von G. Foth (1907).

Gewicht von 5000 g Kartoffeln unter Wasser	Spezifisches Gewicht	Trockensubstanz	Stärkewert	Gewicht von 5000 g Kartoffeln unter Wasser	Spezifisches Gewicht	Trockensubstanz	Stärkewert
g		%	%	g		%	%
290	1,0616	15,748	9,996	495	1,1099	26,085	20,333
295	1,0627	15,984	10,232	500	1,1111	26,341	20,589
300	1,0638	16,219	10,467	505	1,1123	26,598	20,846
305	1,0650	16,476	10,724	510	1,1136	26,876	21,124
310	1,0661	16,711	10,959	515	1,1148	27,133	21,381
315	1,0672	16,947	11,195	520	1,1161	27,411	21,659
320	1,0684	17,204	11,452	525	1,1173	27,668	21,916
325	1,0695	17,439	11,687	530	1,1186	27,946	22,194
330	1,0707	17,696	11,944	535	1,1198	28,203	22,451
335	1,0718	17,931	12,179	540	1,1211	28,481	22,729
340	1,0730	18,188	12,436	545	1,1224	28,760	23,008
345	1,0741	18,423	12,671	550	1,1236	29,016	23,264
350	1,0753	18,680	12,928	555	1,1249	29,295	23,543
355	1,0764	18,916	13,164	560	1,1261	29,551	23,799
360	1,0776	19,172	13,420	565	1,1274	29,830	24,078
365	1,0787	19,408	13,656	570	1,1286	30,086	24,334
370	1,0799	19,665	13,913	575	1,1299	30,365	24,613
375	1,0811	19,921	14,169	580	1,1312	30,643	24,891
380	1,0822	20,157	14,405	585	1,1325	30,921	25,169
385	1,0834	20,414	14,662	590	1,1338	31,199	25,447
390	1,0846	20,670	14,918	595	1,1351	31,477	25,725
395	1,0858	20,927	15,175	600	1,1364	31,756	26,004
400	1,0870	21,184	15,432	605	1,1377	32,034	26,282
405	1,0881	21,419	15,667	610	1,1390	32,312	26,560
410	1,0893	21,676	15,924	615	1,1403	32,590	26,838
415	1,0905	21,933	16,181	620	1,1416	32,868	27,116
420	1,0917	22,190	16,438	625	1,1429	33,147	27,395
425	1,0929	22,447	16,695	630	1,1442	33,425	27,673
430	1,0941	22,703	16,951	635	1,1455	33,703	27,951
435	1,0953	22,960	17,208	640	1,1468	33,981	28,229
440	1,0965	23,217	17,465	645	1,1481	34,259	28,507
445	1,0977	23,474	17,722	650	1,1494	34,538	28,786
450	1,0989	23,731	17,979	655	1,1507	34,816	29,064
455	1,1001	23,987	18,235	660	1,1521	35,115	29,363
460	1,1013	24,244	18,492	665	1,1534	35,394	29,642
465	1,1025	24,501	18,749	670	1,1547	35,672	29,920
470	1,1038	24,779	19,027	675	1,1561	35,971	30,219
475	1,1050	25,036	19,284	680	1,1574	36,249	30,498
480	1,1062	25,293	19,541	685	1,1587	36,528	30,776
485	1,1074	25,549	19,797	690	1,1601	36,827	31,075
490	1,1086	25,806	20,054				

8. Die sich an die im Wasser befindlichen Kartoffeln ansetzenden Luftblasen sind durch Schütteln oder ruckweises Auf- und Abbewegen

des Korbes zu entfernen. Ändert sich hiernach das Gewicht, so ist das Schütteln fortzusetzen, bis das Gewicht konstant bleibt.

Alle diese Vorschriften gelten auch für die Benutzung der neueren nach Parow und nach von der Heide von der Glasbläserei des Veréins der Spiritusfabrikanten in Deutschland konstruierten Wagen sowie für die neueste, von Paul Funke & Co., Berlin, in den Handel gebrachte Stärkewage „Rapid".

Die Laufgewichtskartoffelwage nach Parow.

Die Laufgewichtskartoffelwage nach Parow (Fig. 10 und 11) ist genau wie die Reimannsche Kartoffelwage konsrtuiert, nur mit dem Unterschiede, daß auf dem nach Dezimalsystem hergestellten Wagebalken ein großes rundes Schiebegewicht läuft. Über letzterem befindet sich eine mit empirischer Teilung versehene Schiene mit einem kleinen Laufgewicht. Die ganze Wage ist auf dem Bügel des dazu gehörigen Wasserbehälters mittels Schraubenmutter befestigt und trägt andererseits die verzinnten Drahtkörbe zur Aufnahme der Kartoffeln. Nachdem

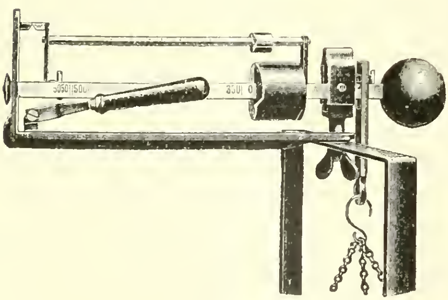


Fig. 10.

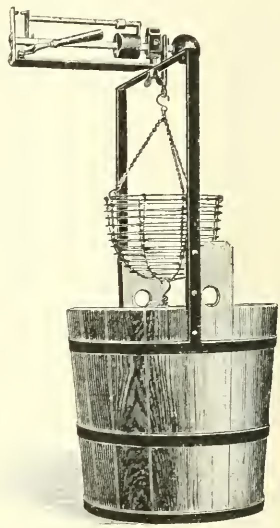


Fig. 11.

der Balken horizontal (man kontrolliert dies am besten mit der Wasserwage) befestigt und die Körbe wie bei der Reimannschen Wage angehängt sind, füllt man den Bottich mit reinem Wasser von 17,5° C (14° R) so weit, daß der untere Korb ganz von demselben bedeckt ist, und das Wasser bis an das Überlaufloch reicht. Der untere Korb darf die Wände und den Boden des Bottichs nicht berühren. Das Einstellen der Kartoffelwage erfolgt in folgender Weise:

Den großen und den kleinen vernickelten Schieber schiebt man soweit als möglich nach rechts, also bis an die senkrechte Tragestange für die Schiene des kleinen Laufgewichtes. Das große Gewicht steht dann auf dem Nullpunkt.

Links am Wagebalken befindet sich ein beweglicher Schieber, welcher zum Tarieren der Wage dient. Man verstellt denselben derartig, daß die beiden Zungen der Wage gegenüberstehen. Durch Anziehen der Feststellschraube verhütet man eine Veränderung der Lage des Tariergewichtes beim Abwiegen. Die Wage ist jetzt gebrauchsfertig.

Um 5 kg trockene Kartoffeln abzuwiegen, schiebt man das große Schiebegewicht nach links bis an den Teilstrich 5000, bei Verwendung nasser Kartoffeln bis an den Teilstrich 5050.

Beim Wiegen der Kartoffeln unter Wasser schiebt man das große Schiebegewicht nach rechts bis hinter die Zahl 350, und zwar so weit, daß gerade der Teilstrich zum Vorschein kommt, bringt die Wage durch Verschiebung des kleinen Laufgewichtes in das Gleichgewicht und kann dann sofort den Prozentgehalt der Stärke direkt auf der mit Teilung versehenen Schiene links an dem kleinen Laufgewicht ablesen.

Der Vorteil der Parowschen Wage besteht darin, daß der Gewichtssatz und die Tabelle überflüssig werden.

Kartoffelwage nach von der Heide.

Die Konstruktion der von der Heideschen Wage (Fig. 12 a. f. S.) beruht auf Feststellung des spezifischen Gewichts nach dem Prinzip der Nicholsonschen Wage und des Skalen-Aräometers. Der Apparat besteht, wie nachstehende Abbildung zeigt, im wesentlichen aus einem Schwimmkörper aus Messing, an welchen unten der zur Aufnahme der Kartoffeln dienende verzinkte Drahtkorb gehängt wird, und welcher oben eine messingne Spindel trägt. Die letztere ist rings um den Stengel mit einer eingravierten Teilung und mit Zahlen versehen, welche direkt die Stärkeprozente angeben.

Die Ausführung der Spindelung kann in einem auf Wunsch mitgelieferten verzinkten Eisengefäß erfolgen oder in irgend einem Bottich oder Faß, welche die nötige Höhe, also etwa 90 cm, aufweisen.

Am oberen Teil der Spindel befindet sich ein Haken, an welchem das Instrument aufgehängt werden kann, um es aufzubewahren. Dieses Aufhängen kann auch an einer an dem eisernen Bottich angebrachten Aufhängevorrichtung geschehen, welche gleichzeitig als Halter für eine gewöhnliche zum Abwiegen der Kartoffeln dienende Wage bestimmt ist.

Beim Gebrauch füllt man zunächst das zur Spindelung dienende Gefäß bis eine Hand breit unter dem Rand mit destilliertem oder reinem Regenwasser von 17,5° C. Darauf wägt man 5000 g trockener oder 5050 g nasser Kartoffeln in dem Drahtkorb ab, welcher der Einfachheit halber so tariert ist, daß sein Gewicht gleich dem der Wagschale ist, welche zur Aufnahme des 5-kg-Gewichts dient.

Nach Vollziehung der Wägung wird der Korb unten an den Schwimmkörper gehängt und der ganze Apparat vorsichtig in das mit Wasser gefüllte Gefäß hineingesenkt.

Die an den Kartoffeln befindlichen Luftblasen entfernt man durch vorsichtiges Auf- und Abbewegen des ganzen Apparates, und zwar so

lange, bis keine Veränderung der Anzeige mehr eintritt. Die Zahl an der Spindel, bis zu welcher der Schwimmkörper in das Wasser eingesunken ist, gibt den Stärkegehalt der Kartoffeln direkt an.



Fig. 12.

Die Vorzüge dieser Wage bestehen, ähnlich wie bei der Parowschen, darin, daß sowohl die kleinen Gewichte als Tabellen wegfallen. Die Wage ist vorsichtig aufzubewahren und vor Druck und Stoß zu hüten. Ein Eindruck des Instruments verändert sein Volumen und ergibt infolgedessen ein falsches Resultat. Um eine Veränderung der Wage kontrollieren zu können, wird ihr ein Kontrollgewicht beigegeben. Bei Vornahme dieser Prüfung stellt man das Kontrollgewicht in den Korb, hängt diesen an den Apparat und senkt ihn in den eisernen Bottich, welcher dann bis zum Teilstrich 16 einsinken muß. Ergibt die Ablesung ein anderes Resultat, so zeigt die Spindel nicht mehr richtig an.

Stärkewage „Rapid", System Eisener-Rüters.

Die Wage besteht aus einem Bottich mit Wasserstandsrohr und Ablaufhahn, einer Schiebegewichtswage und einem Drahtkorb. (Fig. 13 a. f. S.). Bei Benutzung der Wage verfährt man wie folgt:

Man stellt den Bottich auf eine feste wagerechte Unterlage in Stuhlhöhe auf, so daß die Skala und der Hahn nach vorn kommen, steckt in die hintere Öse den Träger für die Wage ein, biegt denselben nach rechts und hängt an diesen Träger die Wage an und an diese den Drahtkorb. Die Aufhängung der Wage reguliert man so, daß der Drahtkorb in die Mitte des Bottichs kommt. Nun füllt man den Bottich bis zur oberen Marke mit Wasser von 15° C, reguliert dann mittels des großen Vierecks und später mit dem kleinen runden Gewicht die Wage so ein, daß die Zunge in der Mitte einsteht. Wenn dies geschehen ist, läßt man genau 5 L. Wasser aus dem Bottich abfließen, wobei sich

das Wasser in der Röhre auf den unteren Teilstrich einstellt. Darauf gibt man soviel gewaschene und vom anhaftenden Wasser wieder befreite Kartoffeln hinzu, bis das Wasser bis zur oberen Marke gestiegen ist. Nun wird der Wagebalken der Wage so verschoben, bis Gleichgewicht der Wage vorhanden ist. Der Wagebalken trägt auf seiner vorderen Seite eine Skala, welche angibt, wieviel Prozent Stärke die Kartoffeln enthalten, die das auftretende Mehrgewicht der Kartoffeln bedingt haben. Man liest also den Stärkegehalt der Kartoffeln ab. Wenn die Wägung beendet ist, hebt man den Korb von der Wage ab, drückt den Träger nach rechts zur Seite und hat nun den Bottich oben frei und kann bequem den Korb herausnehmen. Da beim Ausschütten der Kartoffeln stets etwas Wasser verloren geht, so müßte man also den Bottich wiederum bis zur oberen Marke mit Wasser füllen und diese Wassermenge dann von neuem ablassen. Dies ist aber nicht nötig, wenn man die Wage statt auf den Nullpunkt auf den kleinen daneben liegenden Markierstrich einstellt und nun soviel Wasser hinzugibt, daß das Wasser bis zur unteren Marke steht, dann befindet sich die Wage noch bei dem niedrigen Wasserstand im Gleichgewicht. Nun gibt man von neuem Kartoffeln hinzu und verfährt wie vorher beschrieben. Bei Kontrollversuchen achte man besonders darauf, daß den Kartoffeln nie mehr Wasser anhaftet, als daran bleibt, wenn man sie mit einem Tuch leicht abtrocknet. Beim Einschütten der Kartoffeln muß man jeglichen Verlust an Wasser natürlich vermeiden. Der Bottich ist möglichst mit Wasser gefüllt aufzubewahren und die Wasserstandsröhre mit besonderer Sorgfalt vor Verletzungen zu hüten.

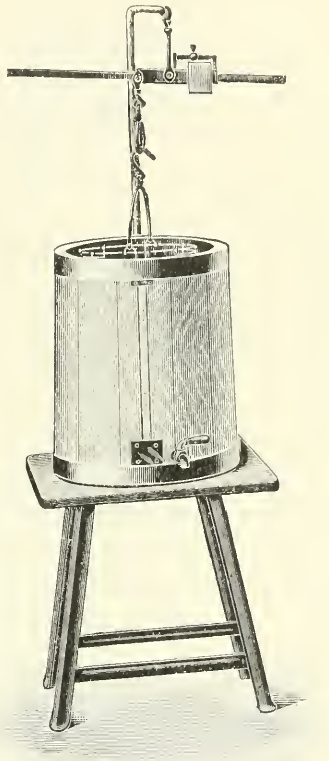


Fig. 13.

B. Untersuchung der Stärke.

Da die Stärke, aus welchen Materialien sie auch immer gewonnen worden ist, stets dieselbe chemische Zusammensetzung zeigt, so kann durch chemische Untersuchung der Ursprung einer Stärke nicht nachgewiesen werden. Vielfach kommen jedoch in der Handelsstärke Reste

der verwendeten Rohmaterialien vor, deren Natur sich mittels chemischer Reaktionen feststellen läßt, so daß man hieraus schließen kann, welcher Art die vorliegende Stärke ist. Diese Reaktionen werden bei der Prüfung der Stärke weniger angewendet. Sie dienen mehr zur Untersuchung von Mehlen, sind aber im allgemeinen auch hierbei nicht immer zuverlässig.

Nur zwei Untersuchungsmethoden mögen hier erwähnt werden, die in der Praxis wohl in Anwendung kommen. Die erste ist die Methode von Böttger (Pol. Notizbl. 1869, 15), nach welcher man kleberhaltige Stärke neben kleberfreier Stärke (Kartoffelstärke, Arrowroot) erkennen kann. Man erhitzt 1 g Stärke mit 180 ccm Wasser zum Sieden und rührt den Kleister kräftig mit einem Glasstabe um. Enthält die Stärke Kleber, auch nur die geringsten Mengen, so bildet sich ein Schaum, der bestehen bleibt, wenn das Sieden aufhört; enthält sie keinen Kleber, so vergeht er dagegen, sobald das Kochen nachläßt. (Der Klebergehalt kann übrigens auch durch eine Stickstoffbestimmung nachgewiesen werden.) — Die zweite Untersuchungsmethode betrifft die Bestimmung von Arrowroot neben Kartoffelstärke. Es wird 1 Teil Stärke mit 10 Teilen eines Gemisches von 2 Teilen Salzsäure und 1 Teil Wasser 10 Minuten lang geschüttelt; war Arrowroot vorhanden, so lagert sich die Stärke vollständig ab; ist Kartoffelstärke zugegen, so bildet sich eine gallertartige, nach frischen Bohnen riechende Masse.

Die einzig sichere Methode zur Nachweisung der verschiedenen Stärkesorten ist die Prüfung derselben mit Hilfe des Mikroskops. Vermöge der charakteristischen Gestalt und der unterschiedlichen Größe der Körner einzelner Stärkearten gelingt es bei einiger Übung leicht, die verschiedenen Stärkemehlsorten zu unterscheiden. Indem wir für ein eingehenderes Studium der mikroskopischen Beschaffenheit der verschiedenen Stärkesorten auf Nägelis „Die Stärkekörner", auf J. Wiesner, „Technische Mikroskopie" und auf die Arbeit über „Stärke" von A. Tschirch in der „Real-Enzyklopädie der gesamten Pharmazie" verweisen, lassen wir hier eine aus Märckers Handbuch der Spiritusfabrikation entlehnte, durch Abbildungen illustrierte Beschreibung nur der am häufigsten vorkommenden Stärkearten nach J. Wiesner folgen.

1. Die Stärkekörner der Kartoffel sind eiförmig, im Querschnitt kreisrund, oft regelmäßig konstruiert. Nur die noch jungen, unentwickelten, noch keinen ausgeprägten Schichtenbau besitzenden Körner sind kugelig. Der Kern ist exzentrisch und liegt beinahe immer am schmalen Kornende. Die ebenfalls exzentrischen Schichten sind zahlreich und meist deutlich ausgeprägt; einige von ihnen treten stets mit auffälliger Schärfe hervor (Fig. 14 a. f. S.).

2. Die Stärkekörner von Roggen, Weizen und Gerste zeigen eine so große Übereinstimmung untereinander, daß sie nur auf Grund der sorgfältigsten mikroskopischen Messungen voneinander zu unterscheiden sind; dagegen haben sie ein so ausgedrücktes gemeinsames Gepräge, daß sie mit Leichtigkeit von allen anderen Stärkesorten zu

unterscheiden sind. Die Körner sind von zweierlei Größe; man findet große und kleine Körner, ohne daß jedoch solche von mittlerer Größe vorhanden wären. Die großen Körner sind von linsenförmiger, die kleinen von kugeliger, manchmal polyedrischer Gestalt. Sie sind entweder

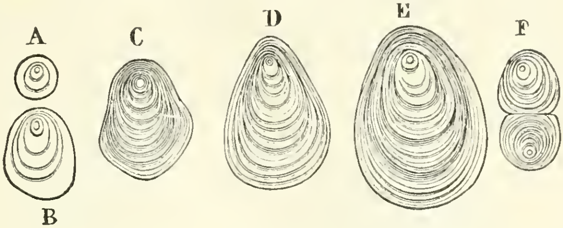


Fig. 14.

Vergr. 300 mal. Kartoffelstärke. A—E einfache Stärkekörner; A junges unentwickeltes Korn; B—E entwickelte Körner; F zusammengesetztes Korn.

ungeschichtet oder zeigen nur wenige Schichten und lassen selten direkt einen Kern erkennen; wohl aber wird der Ort des Kernes häufig durch einen oder einige weniger schwach erscheinende Risse angedeutet. Die kleinen Körner erscheinen stets ungeschichtet; an Stelle des Kernes steht meist eine lufterfüllte Höhle. (Fig. 15.)

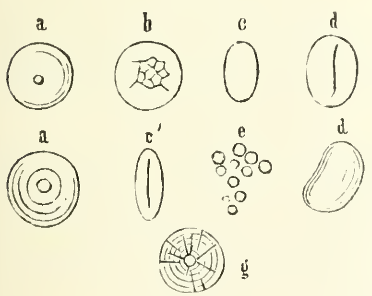


Fig. 15.

Vergr. 300 mal. Weizenstärke. a—d große, e kleine Körner; a b von der Fläche, c c' von der Seite gesehene Körner; b Korn mit netzförmigen Eindrücken, von den kleinen Körnern herrührend. c' d' Körner mit spaltenförmigen, durch den Kern durchgehenden Rissen.

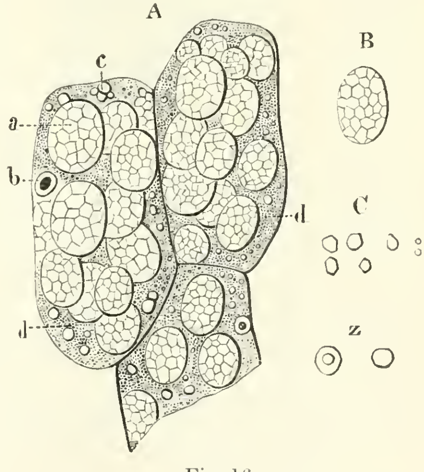


Fig. 16.

Vergr. 300 mal. A stärkeführende Zelle aus dem Sameneiweiß des Hafers. a echt zusammengesetztes Stärkekorn, b c einfache Stärkekörner, e Protoplasmareste. B zusammengesetztes Korn. C Teilkörner. Z einfache Körner. C und Z etwas stärker vergrößert.

Zur Unterscheidung der drei Stärkemehlarten dieser Gruppe führt Wiesner an, daß die kleinen Stärkekörner der Gerste beim Liegen im Wasser fast durchweg die Brownsche Molekularbewegung zeigen (durcheinander wirbelnd), von denen des Weizens hingegen nur ein Teil,

nämlich jene, die dem unteren Größenwerte 0,0022 mm nahekommen. In der Weizen- und Roggenstärke kommen ziemlich gleiche Mengen kleiner Körner auf eine gewisse Menge größerer, in der Gerstenstärke ist die Menge der kleinen Körner eine relativ größere. Wiesner gibt jedoch keine Zahlen hierüber an.

3. Die Haferstärke besteht zum Teil aus zusammengesetzten Körnern; in der Mehrzahl sind 20—70 Teilkörner (nach Nägeli selbst

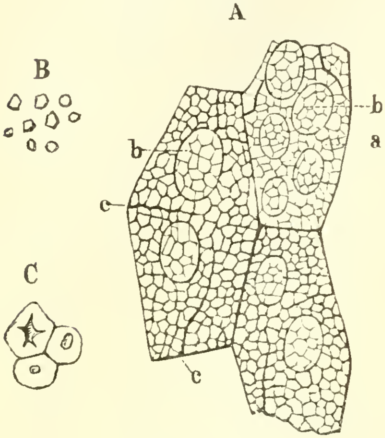


Fig. 17.

Vergr. A B 300 mal. A Zellen aus dem Reiskorn. a unecht zusammengesetzte Stärke, b echt zusammengesetztes Stärkekorn, c Risse durch Eintrocknung des Gewebes hervorgerufen. B einzelne Körner von a und b. C dieselben stärker vergrößert.

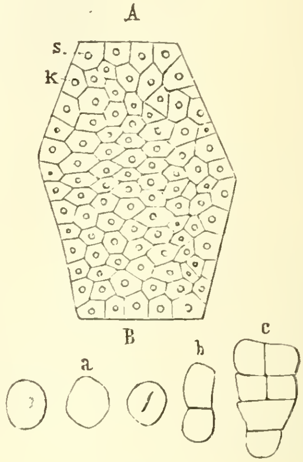


Fig. 18.

Vergr. 300 mal. A stärkeführende Zelle aus dem hornigen Teile des Maiskornes. s einzelnes Stärkekorn, k Kern. B a einfache, b und c echt zusammengesetzte Stärkekörner aus dem mehligen Teile des Maiskornes.

bis zu 300) zu einem ellipsoiden Konglomerat verbunden. Jedes Teilkorn ist polyedrisch, meist unregelmäßig drei- bis sechseckig. Die einfachen Körner unterscheiden sich deutlich von den Teilkörnern; sie haben eine runde oder tonnenförmige, niemals polyedrische Gestalt, da sie nie Bruchkörner sind. (Fig. 16 a. v. S.)

4. Die Reisstärke besteht ebenfalls aus zusammengesetzten und einfachen Körnern (Fig. 17). Die zusammengesetzten Körner bestehen aus 2—100 Teilkörnern. Jedes Teilkorn ist polygonal begrenzt, meist fünf- oder sechseckig, hin und wieder dreiseitig und führt an Stelle des Kerns eine große polygonale, manchmal sternförmige Höhle. Die einfachen Stärkekörner der Reisstärke sind von Teilkörnern der zusammengesetzten Körner in keinerlei Weise zu unterscheiden. In den Zellen liegen die einfachen Körner dicht gedrängt nebeneinander, den von den zusammengesetzten Stärkekörnern freigelassenen Raum dicht erfüllend, und bilden so unecht zusammengesetzte Körnergruppen, die beim Zerfallen Bruchkörner geben.

5. Die Stärkekörner des Mais sind einfache, zusammengesetzte oder Bruchkörner. Im äußeren hornigen Teile des Maiskornes liegen die Körner dicht gedrängt nebeneinander, zu unechten Körnern verbunden. Im inneren, mehligen Teile ist die Mehrzahl der Körner einfach; einige wenige sind echt zusammengesetzt und bestehen dann aus 2—7 Teilkörnern. Die einfachen Körner sind rund, und zwar kugelig oder ellipsoidisch, die Bruch- und zusammengesetzten Körner hingegen gerade und polyedrisch abgeplattet, sonst stimmen alle Körner im Bau überein. Die meisten Stärkekörner zeigen einen Kern; die trockenen sind von radialen, vom Kern ausgehenden Rissen durchsetzt. Schichten sind im unveränderten Korne nur hin und wieder zu sehen (Nägeli). Wiesner sah dieselben nicht (Fig. 18 a. v. S.).

Für die Bestimmung der im Handel vorkommenden Stärkesorten mögen außerdem besonders empfohlen werden die für diesen Zweck zusammengestellten Tabellen über Form und Größenverhältnisse der verschiedenen Stärkearten von A. Tschirch (in der S. 136 erwähnten Arbeit) und von August Vogl, wie sie in L. v. Wagners Stärkefabrikation mitgeteilt werden.

Die Größe der Körner wird entweder mittels des Mikrometers bestimmt oder nach der sehr sicheren Wägungsmethode von Schön. Man verfährt nach derselben, wie folgt: Es wird eine kleine Menge trockenen Stärkemehls unter das Mikroskop gebracht und die Vergrößerung so eingerichtet, daß 20 Körnchen im Gesichtspunkte wahrgenommen werden. Die Umrisse derselben zeichnet man mittels eines Zeichenapparates auf Papier, dann verschiebt man den Objektträger, um eine neue Anzahl von Stärkekörnern abzuzeichnen, und wiederholt dies, bis man 100 Bilder hat; diese werden mit der Schere sorgfältig ausgeschnitten, gewogen und das Gewicht durch 100 dividiert. Man hat dann das Mittelgewicht eines Stärkebildes. Außerdem wägt man ein kreisrundes Stück desselben Papiers von bekanntem Durchmesser und kann nun den Durchmesser eines Papierstärkebildes und, wenn man die Vergrößerung in Rechnung zieht, den Durchmesser des Stärkekorns bestimmen.

Über die Größenverhältnisse der Stärkekörner wird von Märcker nach Wiesners Angaben folgende Zusammenstellung gegeben:

	Kleine Körner		Große Körner	
	Grenzwerte	Häufigster Wert	Grenzwerte	Häufigster Wert
Gerste	0,0016—0,0064	0,0046 mm	0,0108—0,0328	0,0203 mm
Weizen	0,0022—0,0082	0,0022 -	0,0111—0,0410	0,0282 -
Roggen	0,0022—0,0090	0,0063 -	0,0144—0,0475	0,0369 -
	Einzelne Körner		Zusammengesetzte Körner	
Kartoffeln	0,060 —0,100	0,070 mm	—	—
Hafer	0,003 —0,011	0,008 -	0,014 —0,054	0,031 mm
Reis	0,003 —0,007	0,005 -	0,018 —0,036	0,022 -
Mais	0,0072—0,0325	0,020 -	—	0,047 -

Außerdem wurde im Laboratorium des Vereins der Spiritusfabrikanten in Deutschland gefunden als:

Mittlerer Durchm. der	Küstriner Stärke B.K.M.F. . .	=	0,0355 mm
- - -	Primastärke (Genthin)	=	0,0328 -
- - -	Prima-Abfallstärke (Genthin) .	=	0,0210 -
- - -	Sekundastärke (Genthin) . . .	=	0,0169 -
- - -	bei der Gewinnung der Sekundastärke von der letzten Flute .	=	0,0125 -
- - -	und von den Außenbassins auf die Wiesen fortschwimmend. Körner	=	0,0080 -

Die Bestimmung des Wassergehaltes der Stärke.

Der Wassergehalt der Stärke ist ein sehr verschiedener. Es enthält die mechanisch von Wasser befreite Kartoffelstärke, die „grüne" Stärke, noch etwa 48—53 % Wasser. Gute Handelsstärke darf nicht mehr als 20 % Wasser enthalten. Deshalb ist eine direkte Bestimmung des Wassergehaltes notwendig.

Die sicherste Methode der Wassergehaltsbestimmung ist die, daß man 10 g Stärke in einem verschließbaren Glasgefäß abwägt, sie erst eine Stunde bei 40—50° C (ein sofortiges Erhitzen über 60° würde Verkleisterung hervorrufen) und dann 4 Stunden bei genau 120° C trocknet, im Exsikkator erkalten läßt und wieder wägt. Der Gewichtsverlust gibt mit 10 multipliziert den Wassergehalt der Stärke in Prozenten an. Nach Bondonneau sollen durch Säuren, welche infolge von Gärung oder durch Zusatz bei der Fabrikation in die Stärke gelangt sind, bei dieser Wasserbestimmung Fehler von 2—3 % vorkommen, indem sich beim Trocknen Zucker bildet, welcher $^1/_{10}$ seines Gewichtes an Wasser zurückhält. Dagegen stellte Saare (Zeitschr. Spiritusind. 1884, 595) fest, daß selbst ein Gehalt von 0,1 % Schwefelsäure, wie ihn die Handelsstärke nie haben darf, die Wasserbestimmung nicht beeinträchtigt. Es wird zwar Zucker gebildet, aber in so geringer Menge, daß die von ihm zurückgehaltene Wassermenge nicht in Betracht kommt. Da aber die Zuckerbildung durch den von Bondonneau empfohlenen Zusatz von Ammoniak keineswegs gehindert wird, so ist derselbe unnütz, umsomehr als er die Trocknung um viele Stunden verzögert.

Da diese absolut beste und sicherste Methode der Wasserbestimmung für die Praxis zu viel Zeit in Anspruch nimmt, so hat man andere Methoden ersonnen, welche es gestatten, den Wassergehalt möglichst schnell mit einer für die Technik genügenden Genauigkeit zu bestimmen.

Die Methode von Scheibler (Dingl. polyt. Journ. **192**, 504; 1868) beruht auf der Beobachtung, daß bei einer Mischung von 1 Teil Stärke mit 11,4 % Wassergehalt mit 2 Teilen Alkohol von 90 Volumprozent (spezifisches Gewicht = 0,8339) beide Substanzen unverändert bleiben, während feuchtere Stärke an Alkohol Wasser abgibt, trocknere dem Alkohol Wasser entzieht.

Zur Ausführung der Bestimmung werden 41,7 g Stärke in ein mit Glasstopfen zu verschließendes Glas gewogen und mit 100 ccm Alkohol von 90° Tr. übergossen. Unter öfterem Nachschütteln läßt man dasselbe 1 Stunde stehen, filtriert durch ein trockenes Filter und bestimmt das spezifische Gewicht des Filtrats. Den Wassergehalt der Stärke liest man alsdann in der von Scheibler berechneten nachstehenden Tabelle ab.

Tabelle zur Feststellung des Wassergehalts der Stärke nach Scheibler.

Wassergehalt des Stärkemehles Proz.	Grade Tralles	Spez. Gewicht des Alkohols	Wassergehalt des Stärkemehles Proz.	Grade Tralles	Spez. Gewicht des Alkohols	Wassergehalt des Stärkemehles Proz.	Grade Tralles	Spez. Gewicht des Alkohols
0	93,3	0,8226	22	86,4	0,8455	44	79,7	0,8643
1	93,1	0,8234	23	86,1	0,8465	45	79,5	0,8651
2	92,9	0,8243	24	85,8	0,8474	46	79,2	0,8658
3	92,6	0,8253	25	85,5	0,8484	47	78,9	0,8665
4	92,3	0,8262	26	85,2	0,8493	48	78,6	0,8673
5	92,0	0,8271	27	84,9	0,8502	49	78,4	0,8680
6	91,7	0,8281	28	84,6	0,8511	50	78,1	0,8688
7	91,4	0,8291	29	84,3	0,8520	51	77,8	0,8695
8	91,2	0,8300	30	84,0	0,8529	52	77,5	0,8703
9	90,9	0,8311	31	83,7	0,8538	53	77,3	0,8710
10	90,5	0,8323	32	83,4	0,8547	54	77,1	0,8716
11	90,1	0,8335	33	83,1	0,8555	55	76,8	0,8723
12	89,8	0,8346	34	82,8	0,8563	56	76,5	0,8731
13	89,5	0,8358	35	82,5	0,8571	57	76,3	0,8738
14	89,1	0,8370	36	82,2	0,8579	58	76,0	0,8745
15	88,7	0,8382	37	81,9	0,8587	59	75,7	0,8753
16	88,3	0,8394	38	81,6	0,8595	60	75,4	0,8760
17	88,0	0,8405	39	81,3	0,8603	61	75,2	0,8767
18	87,7	0,8416	40	80,9	0,8612	62	74,9	0,8775
19	87,4	0,8426	41	80,6	0,8620	63	74,6	0,8783
20	87,1	0,8436	42	80,3	0,8627	64	74,3	0,8791
21	86,7	0,8446	43	80,0	0,8635	65	74,0	0,8798

Scheibler hat auch ein Aräometer konstruiert, an welchem man den Wassergehalt direkt ablesen kann.

Die Wasserbestimmungsmethode von Saare (Saare, Fabrikation der Kartoffelstärke, S. 509) beruht darauf, daß das spezifische Gewicht der absolut trockenen Stärke immer gleich 1,65, d. h. 1 ccm Stärke = 1,65 g ist.

Wenn aber 1,65 g Stärke einen Raum von 1 ccm einnehmen, so nehmen 100 g Stärke den Raum von $\frac{100}{1,60}$ = 60,60 ccm ein. Füllt man nun 100 g trockener Stärke in einen 250 ccm fassenden Meßkolben, so gebraucht man, um bis zur Marke aufzufüllen, 250 — 60,60 ccm oder 189,40 ccm oder g Wasser, und der Inhalt des Kolbens zeigt dann 289,40 g. Nimmt man aber an, daß die Stärke nicht trocken ist,

sondern 20 % Wasser enthält, so würden, da in 100 g 80 g trockener Stärke sind, welche einen Raum von $\frac{80}{1,65} = 48,5$ ccm einnehmen, die 100 g zu prüfender Stärke einen Raum von 48,5 + 20 ccm = 68,5 ccm ausfüllen. Man würde also, um bis zur Marke aufzufüllen, 250 — 68,50 = 181,5 ccm oder g Wasser brauchen, und der Inhalt des Kolbens würde nun 100 g + 181,5 g = 281,5 g wiegen; daraus folgt, daß das Gewicht des Kolbens um so geringer sein wird, je größer der Wassergehalt ist.

Die Bestimmung wird folgendermaßen ausgeführt. 100 g Stärke werden in einer Porzellanschale abgewogen, mit destilliertem Wasser zu einer Milch angerührt und in einen 250 ccm fassenden Kolben von bekanntem Gewicht gespült, dann wird bei 17,5° C bis zur Marke aufgefüllt und der Kolben gewogen. Von dem Gewicht wird das des Kolbens abgezogen und der dem nun erhaltenen Gewicht entsprechende Stärkegehalt aus der folgenden Tabelle von Saare abgelesen.

Tabelle zur Bestimmung des Wassergehalts der Stärke aus ihrem spezifischen Gewicht nach Saare.

Gefundenes Gewicht g	Wassergehalt der Stärke Proz.	Gefundenes Gewicht g	Wassergehalt der Stärke Proz.	Gefundenes Gewicht g	Wassergehalt der Stärke Proz.	Gefundenes Gewicht g	Wassergehalt der Stärke Proz.
289,40	0	283,10	16	277,20	31	271,25	46
289,00	1	282,70	17	276,80	32	270,90	47
288,60	2	282,30	18	276,40	33	270,50	48
288,20	3	281,90	19	276,00	34	270,10	49
287,80	4	281,50	20	275,60	35	269,70	50
287,40	5	281,10	21	275,20	36	269,30	51
287,05	6	280,75	22	274,80	37	268,90	52
286,65	7	280,35	23	274,40	38	268,50	53
286,25	8	279,95	24	274,05	39	268,10	54
285,85	9	279,55	25	273,65	40	267,75	55
285,45	10	279,15	26	273,25	41	267,35	56
285,05	11	278,75	27	272,85	42	266,95	57
284,65	12	278,35	28	272,45	43	266,55	58
284,25	13	277,95	29	272,05	44	266,15	59
283,90	14	277,60	30	271,65	45	265,75	60
283,50	15						

Die auf diese Weise ausgeführte Bestimmung gibt auf halbe Prozente richtige Resultate. Genauer werden diese noch, wenn man den Kolben nach dem ungefähren Auffüllen 1/2 Stunde in einem größeren Gefäß mit Wasser von 17 ° C stehen läßt und erst dann bis zur Marke auffüllt. Die Methode ist nur für die Untersuchung von Kartoffelstärke verwendbar.

Erwähnt werden mag endlich noch die von Bloch (Dingl. polyt. Journ. 211, 397; 1874) angegebene, mittels des von ihm konstruierten Apparates, des Fekulometers, auszuführende Bestimmungsmethode,

die ebenfalls, wie dies der Name schon andeutet (fécule = Kartoffelstärke), nur für Kartoffelstärke berechnet ist. Sie basiert auf der Annahme, daß 10 g absolut trockener Stärke mit Wasser aufgerührt nach dem Absetzen immer den gleichen Raum von 17,567 ccm einnehmen. Enthält also die Stärke Wasser, so werden 10 g nicht mehr so viel Wasser aufnehmen, also einen entsprechend kleineren Raum nach dem Absitzen ausfüllen. Das Fekulometer liefert nach Bondonneau bei Stärke von guter Beschaffenheit gute Resultate, dagegen sehr schlechte, unzuverlässige bei Stärke, welche in Gärung gekommen ist oder Verunreinigungen enthält. Nach Saare ist das Grundprinzip, auf welchem der Apparat aufgebaut ist, falsch, da das Volumen, welches absolut trockene Stärke mit Wasser gemischt einnimmt, nicht immer gleich ist, sondern dies von der Größe der Körner abhängt. Außerdem müssen schon geringe Verunreinigungen ein verschiedenes Absetzen der Stärke verursachen. Bei Primastärke gibt das Instrument in der Regel 3—4 % Wasser zu viel an, bei Stärke mit viel Stippen und verkleisterten Stärkekörnern viel zu wenig; es ist deshalb zur Untersuchung ungeeignet und nicht zu empfehlen.

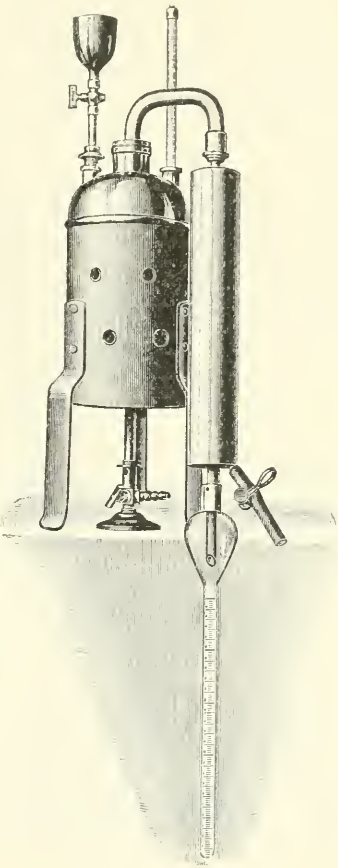


Fig. 19.

Auf sehr einfache Weise läßt sich die Wasserbestimmung schnell und sicher mit dem von J. F. Hoffmann konstruierten und dem Institut für Gärungsgewerbe in Berlin patentierten Wasserbestimmungsapparat[1]) (Fig. 19) ausführen.

Dieser besteht aus einem Destillierkolben, in welchem man die zu untersuchenden Substanzen mit Öl erhitzt, wodurch das darin enthaltene Wasser ausgetrieben wird. Die Dämpfe gehen durch das Destillierrohr und werden durch starke Kühlung wieder verdichtet, so daß sich Öl und Wasser in dem unter dem Kühlrohr angebrachten Meßrohr ansammeln, von dem dann der Wassergehalt direkt abgelesen wird. Nach Hoffmanns Vorschrift wird bei der Wasserbestimmung in Stärkemehl wie folgt verfahren:

[1]) Den Apparat (D.R.P. 130 295) liefert die Glasbläserei des Instituts für Gärungsgewerbe, Berlin N 65.

50 g Stärke werden mit 400 ccm Terpentinöl, dem 10 ccm Tuluol zugesetzt sind, in dem Destillierkolben bei 50° C 5 Minuten erwärmt. Darauf erhitzt man in 5 Minuten auf 140° C und hält bei dieser Temratur, um sie alsdann in 4—5 Minuten auf 155° zu bringen. Dann entfernt man den Brenner, läßt auf 140° abkühlen und liest ab. Zu diesem Zweck nimmt man das Meßrohr ab, rollt es einige Male zwischen den Händen hin und her, um das Absinken der am Glase anhaftenden Wasserteilchen zu bewirken, und liest an der Stelle ab, wo das Terpentinöl von dem darunter befindlichen Wasser geschieden ist, indem man als Korrektur für die im Öl schwebenden Wassertröpfchen zu der sofortigen Ablesung 0,2 ccm hinzuzählt. Die erhaltene Zahl ergibt mit 2 multipliziert den Prozentgehalt der Stärke an Wasser.

Die nach dieser Methode ausgeführten Wasserbestimmungen ergaben Resultate, welche mit den durch Trocknung im Trockenschrank erhaltenen sehr genau übereinstimmten.

Prüfung der Stärke auf Säure.

Man prüft die Stärke auf Säuregehalt, indem man auf die glatt gestrichene Stärkeprobe 1—3 Tröpfchen einer auf Bordeauxweinfarbe verdünnten gereinigten neutralen Lackmuslösung bringt. Wird die Stärke zart blau oder dunkelviolett, so ist sie säurefrei, wird sie weinrot, so ist sie sauer, und wird sie ziegelrot, so ist sie stark sauer.

Zur Bestimmung der Säure werden nach Saare 25 g Stärke mit 25—30 ccm Wasser zu einem dicken Brei angerührt und unter starkem Umrühren mit $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge (1 ccm = 0.004 g SO_3) titriert. Die Endreaktion ist erreicht, wenn ein Tropfen der Stärkemilch, auf mehrfach gefaltetes Filtrierpapier aufgetragen, durch Lackmuslösung nicht mehr rot gefärbt wird. Als Kontrolle dient eine zu ebenso dicker Stärkemilch angerührte, neutral reagierende Stärkeprobe. Wurde beispielsweise bei 25 g Stärke 1,8 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge verbraucht, so sind für 100 g = 7,2 ccm erforderlich. Je nachdem für 100 g Stärke bis 5, bis 8 oder über 8 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge verbraucht werden, ist die Stärke „zart sauer", „sauer" oder „stark sauer".

Bestimmung der Klebfähigkeit der Stärke.

Je höher die relative Kleisterzähigkeit ist, um so größer ist die Klebfähigkeit der Stärke. Um die Kleisterzähigkeit zu prüfen, bestimmen Brown und Heron (Ann. 199, 165) das Gewicht, welches erforderlich ist, um eine dünne Glasplatte in einen aus 3 g Stärke und 100 ccm Wasser hergestellten Kleister einsinken zu lassen. Dafert (Landw. Jahrb. 1896, 259) stellt die Zeit fest, welche eine gewisse Kleistermenge von bestimmter Konzentration braucht, um aus einer Kapillarröhre auszufließen. Thomson (Dingl. polyt. Journ. 261, 88; 1886) beurteilt die Zähigkeit nach der Tiefe, bis zu welcher ein aus einer Höhe von 30 cm fallen gelassener Fallkörper in den Kleister eindringt.

Eine mehr praktische Prüfung wird von Schreib (Kalender f. landw. Gewerbe 1899 nach Zeitschr. f. angew. Chem. 1, 694; 1888) angegeben. Die Stärke wird mit Wasser angerührt zu einer Milch und über einem gewöhnlichen Bunsenbrenner unter stetigem Umrühren fertig gekocht. Sobald der Kleister durchsichtig wird und gleich darauf anfängt aufzuschäumen, entfernt man ihn vom Feuer und rührt noch einige Zeit gut um. Das Kochen darf nicht über eine Minute dauern. Auf diese Art erhielt Schreib sehr gut vergleichbare Resultate. Bei Anwendung von 4 g Stärke auf 50 ccm Wasser soll eine normale Stärke einen nach dem Erkalten festen Kleister geben, der nicht aus dem Schälchen ausfließt.

Untersuchung auf Verunreinigungen und Verfälschungen des Stärkemehls.

Die Verunreinigungen des Stärkemehls bestehen meist aus Sand oder sogenannten Stippen, welche herrühren von Kohlenstaub, Ruß, Staub, Resten von Kartoffelschalen, Pilzmycel, abgestorbenen Algen, Holzteilchen, Fäden von Säcken usw., die Verfälschungen in dem Zusatz einer billigeren Stärkeart zu einer feineren, selten wohl in der Beimischung von Gips, Kreide und Schwerspat.

Zur Untersuchung auf Verunreinigungen verascht man entweder eine gewogene Menge Stärke, oder man löst sie und prüft den Rückstand. Die Lösung kann entweder, wenn es sich um unlösliche Mineralsubstanzen handelt (Sand), durch Erwärmen mit konzentrierter Salpetersäure erfolgen oder durch Anwendung eines Malzauszuges nach Verkleisterung der Stärke.

Um die Art der Stippen festzustellen, betrachtet man den nach dem Verzuckern bleibenden Rückstand etwa bei 300 facher Vergrößerung unter dem Mikroskop.

Um die Anzahl der Stippen zu bestimmen, verfährt man nach Saare, wie folgt: Eine Probe der Stärke wird auf Papier ausgebreitet und glatt ausgestrichen. Dann legt man eine kleine Glasplatte von bekanntem Flächeninhalt (z. B. einen Objektträger) auf und zählt die darunter liegenden Stippen, mischt durch, wiederholt die Zählungen mehrmals und nimmt den Durchschnitt. Die Stippenzahl wird dann auf 1 qdcm Fläche umgerechnet.

Die Verfälschungen durch Zusatz von fein gepulverten Mineralsubstanzen sind in dem Rückstand der gelösten Stärke leicht zu erkennen. Um Verfälschungen durch Beimengung einer billigeren Stärkeart festzustellen, bedient man sich am besten des Mikroskops.

C. Die Untersuchung der Abfallprodukte.

Die Abfallprodukte bestehen aus Rückständen, welche als Futtermittel verwendet werden (Pülpe), und dem Waschwasser, welches teilweise zur Düngung benutzt wird, oft aber auch unbenutzt wegfließt.

Die Untersuchung dieser Produkte auf ihren Nähr- und Düngerwert gehört nicht hierher. Da aber wegen mangelhafter Leistungsfähigkeit der Sieb- und Auswaschvorrichtungen auswaschbare Stärke mit in die Pülpe übergeht, und bei schlechter Zerkleinerung durch Reibe und Mahlgang oder bei unvollkommener Aufschließung auf anderem Wege häufig größere Mengen von Stärke in den nicht zerrissenen oder unvollständig aufgeschlossenen Zellen als gebundene Stärke aufgespeichert bleiben, so ist eine öftere Untersuchung der Pülpe auf Stärke zur Kontrolle der Ausbeute in der Stärkefabrikation durchaus nötig.

Zur Untersuchung auf auswaschbare Stärke wird 1 kg Pülpe mit einer großen Menge Wasser durch ein Roßhaarsieb ausgewaschen, das ablaufende Wasser durch feinste Seidengaze gegossen und die sich aus demselben absetzende Stärke auf einem Filter gesammelt, erst bei 50°, dann bei 120° C. getrocknet und gewogen. Für die Bestimmung der gebundenen Stärke wird der vollständig ausgewaschene Pülpenrückstand getrocknet und in einem Teil der lufttrockenen Substanz die absolute Trockensubstanz durch etwa vierstündiges Trocknen bei 100 bis 105° C festgestellt. Hierauf wird nach einer der angeführten Methoden die darin noch enthaltene Stärke bestimmt.

Die Gesamttrockensubstanz setzt sich zusammen aus dem gefundenen Trockensubstanzgehalt der ausgewaschenen Pülpe und der gefundenen auswaschbaren Stärke, die Gesamtstärke aus der durch die Analyse gefundenen gebundenen Stärke und der ausgewaschenen Stärke. Die Berechnung wird nach folgendem, Saares „Die Fabrikation der Kartoffelstärke" entlehnten Beispiel ausgeführt:

Aus 1000 g Pülpe wurden = 1,9540 g auswaschbare Stärke = 0,195 % erhalten. Die ausgewaschene Pülpe wog lufttrocken 198,9 g = 19,89 %. Es enthielten 100 g frische Pülpe = 19,89 g lufttrockene Substanz und 100 g lufttrockene Substanz = 84,36 g absolute Trockensubstanz. Die frische Pülpe enthielt demnach $\frac{19,89 \times 84,36}{100}$ = 16,78 % völlig ausgewaschene, wasserfreie Pülpe und 16,78 + 0,195 = 16,975 % absolute Trockensubstanz. Ferner wurden in 3 g der lufttrockenen ausgewaschenen Pülpe 52,5 % Stärke gefunden. In der wasserfreien Substanz sind also $\frac{52,5 \times 100}{84,36}$ = 62,23 % und in der frischen Pülpe $\frac{62,23 \times 16,78}{100}$ = 10,44 % gebundener Stärke enthalten.

Die Zusammensetzung der Pülpe ist hiernach folgende:

Wasser	83,02 %
Trockensubstanz	16,98 -
Auswaschbare Stärke	0,19 -
Gebundene Stärke	10,44 -
Gesamtstärke	10,63 -

Die völlig ausgewaschene wasserfreie Pülpe enthält 62,23 % Stärke, die auswaschbare Stärke ist von der Gesamtstärke 1,83 %.

Der Prozentgehalt der Pülpetrockensubstanz an gebundener Stärke soll im allgemeinen 60 % nicht übersteigen, der Gehalt der Gesamtstärke höchstens 5 % an auswaschbarer Stärke betragen.

D. Die Untersuchung der bei der Stärkefabrikation zur Verwendung kommenden Hilfsrohstoffe.

Hier kommt hauptsächlich das zur Fabrikation benutzte Wasser in Betracht. Dies muß farblos, geruchlos und frei von darin suspendierten Stoffen, auch möglichst frei von Eisenoxydulsalzen sein. Es darf ferner keine Fäulniserscheinungen aufweisen und auch nicht zu hart sein. Auf alle diese Eigenschaften hin ist demnach ein Wasser, welches in der Stärkefabrikation benutzt werden soll, vor seiner Verwendung zu prüfen. Was die Ausführung der betreffenden Untersuchung anlangt, so gibt hierüber das Kapitel über „Wasseruntersuchung" in Bd. II Auskunft. Ebenso muß bezüglich der Prüfung der noch etwa zur Verwendung kommenden Chemikalien, Ätzalkalien, Soda, Salzsäure, schweflige Säure, auf ihre Reinheit auf die die Untersuchung dieser Stoffe behandelnden Abschnitte dieses Werkes verwiesen werden.

II. Dextrin.

Die auf Dextrin und seine Herstellung bezüglichen Untersuchungen erstrecken sich auf: 1. das zur Herstellung verwendete Rohmaterial, 2. die Hilfsrohstoffe, 3. die Kontrolle des Fabrikationsbetriebes, 4. das Fabrikat selbst.

A. Untersuchung des Rohmaterials.

Die Rohmaterialien, als welche in erster Linie Kartoffelstärke, Weizen- und Maisstärke Verwendung finden, werden auf ihren Ursprung, ihre Qualität und Reinheit nach den im Abschnitt „Stärke" angegebenen Methoden untersucht.

B. Untersuchung der Hilfsrohstoffe.

Als Hilfsrohstoffe dienen verdünnte Säuren (Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure, Milchsäure usw.). Sie sind auf ihre Reinheit zu prüfen, insbesondere Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure auf etwaigen Gehalt an Arsen, Salz- und Salpetersäure auf etwa vorhandenes freies Chlor. Die Untersuchungen erfolgen nach den üblichen Methoden (siehe Bd. I).

C. Auf die Betriebskontrolle bezügliche Untersuchungen.

Für die Regelung des Fabrikbetriebes ist eine stete Kontrolle des richtigen Verlaufes des Dextrinierungsprozesses von großer Wichtigkeit. Sie wird durch Feststellung des Grades der Wasserlöslichkeit des Röstproduktes oder durch die Jodreaktion ausgeübt.

Zur Feststellung der Wasserlöslichkeit empfiehlt Lippmann (Zeitschr. f. Spiritusindustrie **1902**, Nr. 22—29) folgendes, von ihm ausgearbeitete und erprobte Verfahren: „20 g der zu untersuchenden Probe werden in einem 500-ccm-Kolben mit 200 ccm Wasser versetzt, wobei man zur Vermeidung von Klumpenbildung am besten zunächst 100 ccm Wasser in den Kolben schüttet, dann unter Schütteln das Dextrin zusetzt und schließlich die übrigen 100 ccm Wasser hinzufügt. Der Kolben wird gut verschlossen und 5 Minuten kräftig geschüttelt. Hierauf wird über ein trockenes Filter filtriert und das Filtrat mit einem Saccharometer nach Balling gespindelt. Die abgelesenen Saccharometergrade mit 10 multipliziert ergeben den Prozentgehalt des Kaltwasserlöslichen. Diese Methode ist auf 2—3 % genau, was für Fabrikationszwecke vollkommen ausreicht, da es bei Dextrinen, deren Kaltwasserlöslichkeit von 20—90 % schwankt, nur in Ausnahmefällen auf Differenzen von wenigen Prozenten anzukommen pflegt."

Die Anwendung der Jodreaktion erfolgt nach der von Saare (Zeitschr. für Spiritusindustrie **1900**, Nr. 7) angegebenen Methode: „0,1 g der zu prüfenden Probe wird in einer kleinen Handwage abgewogen und in ein großes, mit einer Marke bei 100 ccm versehenes Reagenzglas geschüttet, mit etwa 5 ccm Wasser gemischt, durch Kochen gelöst und mit kaltem Wasser auf 100 verdünnt. Dann wird entweder in dem Reagenzglase oder, wenn eine Reihe von Proben verglichen werden sollen, nach dem Umschütten in einen Glaszylinder (sog. Lutterprobierzylinder) mit einem Tropfen $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung versetzt. Der hineinfallende Tropfen wird auf seine Färbung beobachtet, dann wird umgeschüttelt und ebenfalls die Färbung beobachtet. Bei Proben, die einer Gommelineröstung in gleichen Zeitabständen entnommen waren, fanden sich folgende Verhältnisse:

	Auffallender Tropfen	Nach dem Umschütteln	Wasserlöslich von 100 Teilen wasserfreiem Dextrin
Nr. 1	blau	blau	0 %
Nr. 2	-	heller blau	0,1 -
Nr. 3	blauviolett	- -	15,2 -
Nr. 4	violett	violett	39,2 -
Nr. 5	violettrot	fast violett	49,5 -
Nr. 6	rotbraun	farblos	62,5 -

Fügt man mehrere Tropfen Jodlösung hinzu, so ändern sich die Farben etwas, und Nr. 6 ist dann weinrot. Es ist selbstverständlich, daß für die verschiedenen Abarten von Dextrinen bestimmte Farbenabtönungen maßgebend sein werden, welche sich der Fabrikant jedoch leicht für jeden Einzelfall und seine Arbeitsweise passend feststellen kann."

D. Die Untersuchung des Dextrins.

Die Untersuchung der Handelsdextrine erstreckt sich hauptsächlich auf folgende Punkte: Gehalt an reinem Dextrin, Wassergehalt, Acidität, Gehalt an Asche und Sand, Gehalt an in kaltem und heißem Wasser löslichen und unlöslichen Bestandteilen, Gehalt an löslicher Stärke, Gehalt an Zucker, Konsistenz und Haltbarkeit der eingedickten Lösung, Viskosität, Chlorgehalt, Gehalt an unveränderter Stärke, Gehalt an Kleber.

1. Die Bestimmung des Gehalts an reinem Dextrin kann indirekt dadurch erfolgen, daß man in dem in kaltem Wasser Löslichen den Gehalt an Zucker und Asche feststellt und diesen von der zur Untersuchung verwendeten Menge Dextrin in Abzug bringt.

Zur direkten Bestimmung des in Handelsdextrinen enthaltenen reinen Dextrins wird die Roussinsche Methode angewendet, welche auf der Unlöslichkeit des reinen Dextrins in starkem Alkohol und auf seiner Löslichkeit in verdünntem Alkohol beruht.

Die zur Sirupdicke eingedampfte wäßrige Lösung einer gewogenen Menge Dextrin wird mit 10 Volumteilen 90 proz. Alkohol vermischt, das ausgefällte Dextrin mit ebensolchem Alkohol ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Hiervon wird 1 g in 10 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit 30 ccm 56 proz. Alkohol, 4 Tropfen 26 proz. Eisenchloridlösung und einigen Dezigrammen Kreidepulver (zur Fällung von etwa vorhandenem, mit Eisenchloridhydrat sich verbindenden Gummi) versetzt. Nach tüchtigem Umrühren wird filtriert, der Rückstand auf dem Filter mit 56 proz. Alkohol ausgewaschen und aus dem Filtrat das Dextrin mit 96 proz. Alkohol ausgefällt. Nach 24 Stunden gießt man den darüberstehenden Alkohol ab, löst das Dextrin in wenig Wasser und dampft die Lösung in einem gewogenen Schälchen zur Trockne ein, Aus der erhaltenen Menge reinen Dextrins läßt sich dann der Prozentgehalt des untersuchten Handelsdextrins an reinem Dextrin leicht berechnen.

2. Zur Bestimmung des Wassergehalts werden etwa 2—3 g in einer im Ölbad liegenden U-förmigen Trockenröhre bei 110° C unter gleichzeitiger Durchleitung eines durch Schwefelsäure vollkommen getrockneten Luftstromes, bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Aus dem Gewichtsverlust des abgewogenen Dextrins ist der Wassergehalt zu berechnen. Diese Methode ist nicht ganz einwandfrei. Einerseits ist die Temperatur von 110° C. so hoch, daß eine ziemlich weitgehende Färbung und Zersetzung des Dextrins unvermeidlich ist, andererseits ist ein Trocknen bis zur Gewichtskonstanz wie es die Vorschrift verlangt, bei Dextrin nicht zu erreichen, weil die Veränderungen, welche das Dextrin bei der Trocknung, die eben weiter nichts ist als eine Fortsetzung des Röstprozesses, erleidet, eine solche ausschließen. Dazu kommt noch, daß die Trocknung bei gleichzeitigem Durchsaugen von trockener Luft ziemlich umständlich ist.

Sehr viel einfacher und durchaus zuverlässig ist die Methode von Saare (Kalender f. d. landw. Gewerbe, herausgegeben vom Verein d.

Spiritusfabrikanten in Deutschland (1910). Hiernach werden 10 g Dextrin bei 105° C vier Stunden getrocknet. Die Gewichtsdifferenz mit 10 multipliziert gibt den Wassergehalt.

Nach einer weiteren Vorschrift von Hefelmann und Schmitz-Dumont (Zeitschr. f. öffentl. Chemie 1898, XIII) werden 2 g Dextrin in eine mit Glasstab und ausgeglühtem Sand beschickte kleine Porzellanschale eingewogen, in wenig Wasser gelöst, auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, darauf der Rückstand vier Stunden bei 105° C getrocknet.

3. Die Acidität des Dextrins wird durch Titrierung einer abgekühlten Lösung von 100 g Dextrin in der 5- oder 10 fachen Menge Wassers mit Normalnatronlauge festgestellt. Die Anzahl der verbrauchten ccm Normallauge gibt den Grad der Acidität an. Letztere darf 5 ccm nicht übersteigen.

4. Der Gehalt an Asche wird durch Veraschen von 10 g Dextrin in der Platinschale erhalten, wobei die letzten Kohlenreste erforderlichenfalls durch Anfeuchten mit Ammoniumnitrat und Abglühen entfernt werden. Prima-Dextrine sollen nicht über 0,5 % Asche ergeben.

5. Der Sandgehalt kann entweder durch Auflösen der Asche in Salzsäure festgestellt werden, oder man kocht 100 g Dextrin mit Wasser im Becherglase auf und läßt die Flüssigkeit nach vollständiger Lösung des Dextrins stehen, wobei sich der Sand zu Boden setzt. Die Dextrinlösung wird dann vorsichtig abgegossen, der Sand mehrmals mit destilliertem Wasser ausgewaschen, in eine Platinschale gespült, zur Trockne verdampft und geglüht. Bei Prima-Dextrinen darf der Sandgehalt nicht mehr als 0,2 % betragen.

6. Bestimmung der in kaltem und heißem Wasser löslichen und unlöslichen Bestandteile des Dextrins.

Das in kaltem Wasser Lösliche wird nach Saare (Kalender f. d. landw. Gewerbe usw. **1910**, 138) bestimmt: 30 g Dextrin werden mit 300 ccm Wasser von 17,5° C übergossen und bis zum Verschwinden der Klumpen unter Umschütteln hingestellt, filtriert und 5 ccm des Filtrats gewogen, bei 105° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und wieder gewogen. Hieraus wird der Gehalt an Trockensubstanz in 100 g Flüssigkeit berechnet.

Eine sehr genaue Methode geben ferner Hefelmann und Schmitz-Dumont (Zeitschr. f. öffentl. Chemie 1898, XIII): 5 g Dextrin werden im 250-ccm-Kolben in kaltem Wasser gelöst und bis zur Marke aufgefüllt; 100 ccm davon pipettiert man in ein 110-ccm-Kölbchen, gibt 7 ccm Äther hinzu, verkorkt das Kölbchen und schüttelt gut um. Die Stärke ballt sich als flockiger Niederschlag zusammen, während alles Dextrin gelöst bleibt. Nach kurzem Stehen filtriert man durch ein bedecktes Faltenfilter ab, dampft 50 ccm Filtrat (entsprechend 0,945 g Dextrin) auf dem Wasserbade im Sandschälchen zur Trockne und trocknet den Rückstand vier Stunden bei 105° C. Die Gewichtszunahme des Sandschälchens ergibt das Lösliche.

Wo es sich nur um annähernde Löslichkeitsbestimmungen handelt, kann auch die bereits S. 148 angeführte Methode von Lippmann angewendet werden.

Die Menge des in kaltem Wasser Unlöslichen ergibt sich aus der Differenz der ursprünglichen Substanz und des in kaltem Wasser löslichen Teiles. Soll sie direkt bestimmt werden, so löst man 30 g Dextrin in der 10 fachen Wassermenge durch Schütteln, filtriert die Lösung durch ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht so lange mit destilliertem Wasser aus, bis ein Tropfen des Filtrates auf einem Platinplättchen zur Trockne verdampft keinen Rückstand mehr zeigt. Durch Wägung des getrockneten Filters erhält man nach Abzug des Filtergewichts die Menge des in kaltem Wasser Unlöslichen. Dies besteht hauptsächlich aus löslicher Stärke (neben Verunreinigungen organischer Natur und Sand).

Zur Bestimmung der löslichen und unlöslichen Bestandteile in heißem Wasser wird an Stelle des Schüttelns in kaltem Wasser ein Aufkochen in Wasser vorgenommen. Zeigt der Rückstand merkliche Mengen von Stärkekleister, so deutet dies auf einen Gehalt des Dextrins an unveränderter Stärke hin. Alsdann ist der Filterrückstand in Zucker überzuführen, der Zuckergehalt nach den bekannten Methoden (vgl. den Abschnitt „Spiritus") zu bestimmen und auf Stärke umzurechnen.

7. Die lösliche Stärke, welche in dem in kaltem Wasser unlöslichen Teile enthalten ist, wird in derselben Weise bestimmt wie die unveränderte Stärke, durch Überführung in Zucker, Bestimmung des Zuckers und Umrechnung auf Stärke.

8. Der im Handelsdextrin stets vorkommende Zucker, welcher sich im kaltwasserlöslichen Teile des zu untersuchenden Dextrins findet, kann Maltose oder Dextrose sein. Beide Zuckerarten lassen sich nach Post (Chem.-techn. Analyse) durch das Barfoedsche Reagens (13,3 g neutrales essigsaures Kupfer in 5 ccm 35 proz. Essigsäure und 200 ccm Wasser gelöst) unterscheiden. Dies wird durch die geringsten Mengen von Dextrose beim Erwärmen sofort, in der Kälte nach kurzer Zeit unter Abscheidung von Kupferoxydul reduziert, während Maltose (nach Märckers Beobachtungen) erst in konzentrierten Lösungen imstande ist, eine langsame und schwache Reduktion der Kupferlösung hervorzurufen. Die Maltose wird mit Fehlingscher Lösung bestimmt, wobei zu beachten ist, daß die Lösung nicht mehr als 1 % Maltose enthält, daß die unverdünnte Fehlingsche Lösung im Überschuß vorhanden ist, und daß die Flüssigkeiten (nach Soxhlet) vier Minuten lang im lebhaften Kochen erhalten werden. Die etwa vorhandene Dextrose wird hierbei mit bestimmt und als Maltose in Rechnung gebracht.

Nach Hefelmann und Schmitz-Dumont (Zeitschr. f. öffentl. Chemie 1898, XIII) werden 25 ccm der bei ihrer Methode der Bestimmung des in kaltem Wasser Löslichen erhaltenen Ätherwasserlösung nach Allihn behandelt, das ausgeschiedene Kupferoxydul durch Filtrieren im Goochschen Tiegel gesammelt und nach Hefelmann durch ein-

faches Glühen über dem Teclu-Brenner in Kupferoxyd (berechnet auf Maltose) übergeführt.

9. Für die Bestimmungen der Konsistenz und Haltbarkeit der eingedickten Lösung, welche zum Vergleich und zur eventuellen Identifizierung zweier Dextrinproben dienen, gibt Lippmann (Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1902, Nr. 29) folgendes Verfahren an: Je 30 g der zu vergleichenden Dextrinproben werden mit 30 ccm Wasser in einer Porzellanschale über freiem Feuer (Gas- oder Spiritusflamme) unter fortwährendem Umrühren so lange gekocht, bis vollkommene Homogenität erreicht ist. Die Lösungen werden nach dem Abkühlen bezüglich ihrer Konsistenz, ihres Anhaftens bzw. Fadenziehens an einem Holzstäbchen und ihrer sonstigen Eigenschaften verglichen. Die Haltbarkeit wird festgestellt, indem man die so hergestellten Lösungen mehrere Tage in möglichst keimfreier Luft stehen läßt. Manche Dextrine trocknen hierbei rasch ein, werden an der Oberfläche rissig und verlieren ihre Elastizität und Klebfähigkeit (Fähigkeit, Fäden zu ziehen) schon nach kurzer Zeit, während andere mehrere Tage unverändert bleiben.

10. Zur Identifizierung zweier Dextrine dient weiter auch die Bestimmung der Viskosität, welche nach Lippmann (Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1902, 304) wie folgt vorgenommen wird: 10 g Dextrin werden mit der fünffachen Wassermenge bis zur Auflösung des wasserlöslichen Teiles gerührt oder geschüttelt und durch ein trockenes Filter filtriert. Davon wird ein aliquoter Teil des Filtrates auf seine Auslaufzeit im Viskosimeter geprüft. Zur Bestimmung ist das Englersche Viskosimeter für Schmieröle verwendbar.

11. Dextrine, welche freies Chlor bzw. unterchlorige Säure enthalten, sind für viele technische Zwecke unbrauchbar. Es ist deshalb eine Prüfung auf Chlor erforderlich.

12. Handelsdextrine müssen frei von unveränderter Stärke sein. Diese läßt sich nachweisen entweder durch Aufkochen einer Probe, wobei der sich bildende Stärkekleister das Vorhandensein von unveränderter Stärke anzeigt, oder durch Übergießen der Probe mit mäßig verdünnter Kali- oder Natronlauge, wobei Dextrin und lösliche Stärke sich klar lösen, unveränderte Stärke dagegen einen zähen Kleister gibt.

13. Dextrine, welche aus Weizenstärke, namentlich aus den Nachprodukten der Weizenstärkefabrikation hergestellt wurden, pflegen nicht unerhebliche Mengen von Kleber zu enthalten, welcher beim Röstprozesse anbrennt und hart wird und dadurch das Dextrin für viele Zwecke unverwendbar macht. Zur Bestimmung des verbrannten Klebers wird nach Brenner (Muspratt, Die Chemie und ihre Anwendung, 3. Aufl., III, 332) 1 Teil Dextrin mit 1 Teil Wasser von 60° C angerührt und weiter mit 5 Teilen Wasser von gleicher Temperatur vermischt. Die Mischung wird 24 Stunden der Ruhe überlassen. Hierbei bläht sich der verbrannte Kleber auf und setzt sich, ohne sich zu lösen oder die Flüssigkeit zu verdicken, zu Boden.

Spiritus.[1]

Von

Dr. A. Ebertz in Hohenheim.

I. Untersuchung des Wassers.

Geprüft wird auf Aussehen, Geruch, Geschmack und Reaktion.

Qualitativ wird nachgewiesen: Ammoniak, salpetrige Säure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Chlor und Schwefelwasserstoff.

Die quantitative Bestimmung erstreckt sich auf: Trockensubstanz, Glührückstand, Kalk, Magnesia, Härte, Oxydierbarkeit.

Chloride und Sulfate werden auch nicht selten quantitativ bestimmt, die übrigen Stoffe nur in besonderen Fällen.

Im übrigen verweisen wir auf die Untersuchung des Wassers in Band II (S. 224 und 297).

Die mikroskopische Untersuchung [2]) erstreckt sich auf die Prüfung eines etwa vorhandenen Bodensatzes. Sie hat die für verunreinigtes Wasser charakteristische niedere Fauna und Flora und ferner das Vorhandensein organischer Reste zu berücksichtigen.

In der Brennerei kann jedes Wasser Verwendung finden, sofern es keine gärungsschädlichen Stoffe anorganischer oder organischer Natur enthält und frei von solchen Organismen ist, welche Gärung und Fäulnis erregen können. Das Wasser, welches in der Rektifikation zum Verdünnen des Weingeistes benutzt wird, soll von besonderer Reinheit sein.

Bei der Herstellung von Trinkbranntwein aus Spiritus durch Verdünnung mit Wasser treten oft Trübungen auf, die entweder auf die Verwendung zu harten Wassers oder auf hohen Fuselölgehalt des verwendeten Spiritus zurückzuführen sind.

---

[1]) Bei Bearbeitung dieses Kapitels wurde folgende Literatur benutzt: Bauer, Gärungstechnische Untersuchungsmethoden; Bücheler, Branntweinindustrie und Leitfaden für den landwirtsch. Brennereibetrieb; Durst, Preßhefefabrikation; Märcker-Delbrück, Handbuch der Spiritusindustrie; Post, Chem.-techn. Analyse; Zeitschr. für Spiritusindustrie.

[2]) Als Leitfaden ist zu empfehlen: C. Mez, Mikroskopische Wasseranalyse, Berlin 1898; ferner Lindner, Mikroskop. Betriebskontrolle in den Gärungsgewerben.

II. Untersuchung der Rohmaterialien.

A. Stärkemehlhaltige Stoffe.

a) Bestimmung des Stärkemehls [1]).

1. **Durch Inversion mit Salzsäure.** Durch Inversion mit Säuren wird die Stärke in Dextrose übergeführt. Die zur Inversion geeignetste Säure ist die Salzsäure, die nach Märcker und Morgen, wie folgt, zu verwenden ist:

3 g Stärkemehl werden mit 200 ccm Wasser verkleistert und mit 15 ccm Salzsäure von 1,125 spez. Gew. 2½ Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt. Zur Verhinderung der Wasserverdunstung genügt es, auf die Kochflaschen ein 0,5—1,0 m langes Glasrohr zu setzen. Nach dem Erkalten neutralisiert man die Salzsäure mit Kalilauge so weit, daß noch schwach saure Reaktion vorhanden, und füllt auf 500 ccm auf. In 25 ccm dieser Lösung bestimmt man die Dextrose nach S. 190.

Zur Umrechnung der gefundenen Dextrose in Stärke dient der Faktor 0,9, da 10 Teile Dextrose theoretisch 9 Teilen Stärke entsprechen.

Die Bestimmung der Stärke durch direkte Inversion ist nur möglich, wenn es sich um spelzenfreies Stärkemehl handelt. Bei Körnerfrüchten und Kartoffeln kann diese Methode nicht direkte Anwendung finden, da durch die Einwirkung der Säure nicht allein die Stärke, sondern auch Cellulose und andere Kohlehydrate in reduzierende Substanzen umgewandelt werden. Die Resultate würden deshalb viel zu hoch ausfallen und für die Praxis gänzlich unbrauchbar sein. Es kommen hier nachfolgend beschriebene Bestimmungsmethoden in Betracht, welche den Verhältnissen der Praxis möglichst Rechnung zu tragen suchen. Bei diesen Methoden werden neben der Stärke auch in den Materialien eventuell vorhandene Dextrine und Zuckerarten mit bestimmt; indessen sind die damit erhaltenen Resultate auch nicht einwandsfrei, da durch das nötige Kochen und mehr noch durch Anwendung von Hochdruck Pentosane in Lösung gehen, welche durch die nachfolgende Inversion in reduzierende, aber nicht gärungsfähige Pentosen umgewandelt werden.

2. **Bestimmung unter Anwendung der Diastase.** Für Verhältnisse, bei welchen die Materialien nicht unter Hochdruck gedämpft werden, für Preßhefefabriken, Kornbranntweinbrennereien und Brennereien, welche nach dem alten Verfahren arbeiten, ist folgende von Märcker angegebene Methode anzuwenden:

3 g des fein zermahlenen Materials werden mit 100 ccm Wasser ½ Stunde gekocht, auf 65° C abgekühlt und mit 10 ccm Normalmalzextrakt (Herstellung desselben: 200 g fein zerquetschtes Grünmalz oder 100 g fein gemahlenes helles Darrmalz werden 2 Stunden lang mit 1 L. Wasser kalt digeriert und möglichst klar filtriert) versetzt, etwa zwei

[1]) Vgl. auch das Kapitel „Stärke" in diesem Bande S. 116 ff. Bezügl. der weiter vorgeschlagenen Bestimmungsmethoden verweisen wir auf Märckers Handbuch und Bauers Untersuchungsmethoden.

Stunden bei 65° C gehalten, dann nochmals ½ Stunde gekocht, wieder auf 65° C abgekühlt und nochmals etwa ½ Stunde mit 10 ccm Malzextrakt bei 65° C gehalten, dann aufgekocht, abgekühlt und auf 250 ccm aufgefüllt. 200 ccm des Filtrats werden mit 15 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,125 invertiert, fast neutralisiert, auf 500 ccm gebracht und davon 25 ccm zur Zuckerbestimmung verwendet. Das Reduktionsvermögen des benutzten Malzextrakts ist festzustellen und in Rechnung zu bringen.

3. Bestimmung unter Mitwirkung des Hochdrucks (Reinke). Das neue Brennereiverfahren benutzt zur Aufschließung der stärkehaltigen Materialien den Hochdruck, welcher Substanzen, die bei dem alten Verfahren nicht in Betracht kamen, in gärungsfähige Stoffe umwandelt. Diesen Verhältnissen sucht das Reinkesche Verfahren Rechnung zu tragen, doch gibt es aus den bereits erwähnten Gründen etwas zu hohe Resultate [1]).

Die Ausführung der Untersuchung gestaltet sich folgendermaßen:

3 g der fein gepulverten Substanz werden im Metallbecher des Soxhletschen Dampftopfes mit 25 ccm 1 proz. Milchsäure und 30 ccm Wasser angerührt und zugedeckt im Dampftopf 2½ Stunden auf 3½ Atm. erhitzt (in Ermangelung eines Dampftopfes bedient man sich der Lintnerschen Druckflasche), dann mit 50 ccm heißen Wassers versetzt, nach dem Erkalten auf 250 ccm aufgefüllt und nach etwa ½ stündigem Stehen und öfterem Umschütteln filtriert. 200 ccm des Filtrats werden mit 15 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,125) 2½ Stunden lang im kochenden Wasserbad invertiert, fast neutralisiert, auf 500 ccm aufgefüllt und 25 ccm davon zur Zuckerbestimmung benutzt.

Lintner (Zeitschr. f. angew. Chemie **11**, 726; 1898) bringt die Verfahren von Reinke und Märcker kombiniert zur Anwendung. Die Stärkebestimmung nach Baumert-Bode (Zeitschr. f. angew. Chemie **13**, Heft 43, 44; 1900) eignet sich weniger für die Zwecke der Spiritusindustrie als für die der Stärkefabrikation, da sie nur den wahren Stärkegehalt, nicht aber auch den Stärkewert der sonst noch in den Materialien enthaltenen löslichen Kohlehydrate angibt. Bestimmung der Stärke durch Polarisation nach Lintner, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1907, S. 109.

Märcker schlägt zur Bestimmung der nutzbaren Kohlehydrate in stärkehaltigen Materialien eine Diastase-Gärungsmethode vor, nach welcher die Materialien entsprechend den Verhältnissen der Praxis behandelt und die erhaltenen Maischen mit Reinzuchthefe vergoren werden sollen. Die Methode ist noch nicht genügend ausgearbeitet, um für die Untersuchung von Rohmaterialien sichere Resultate zu geben, wurde aber von Delbrück und Munsche (Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1894, 202 und 209) für Reinstärken brauchbar gefunden.

4. Vorbereitung der Materialien. Die **Kartoffeln** werden zur Stärkebestimmung nach einem der oben beschriebenen Verfahren in folgender Weise vorbereitet: 1 kg einer guten Durchschnittsprobe wird in Scheiben zerschnitten, auf einen Bindfaden gereiht an der Luft getrocknet und

---

[1]) Märcker zieht auch hier die Diastasemethode vor.

auf einer Mühle grob zerkleinert. Eine Durchschnittsprobe dieser Substanz, in welcher eine Wasserbestimmung vorzunehmen ist, wird staubfein gemahlen. Zur staubfeinen Zerkleinerung, welche zur Erlangung richtiger Resultate durchaus nötig ist, wird die nach Märckers Angaben vom Mechaniker Dreefs in Halle konstruierte Mühle benutzt (die Mahlung auf gewöhnlichen Laboratoriumsmühlen genügt nicht). 3 g der Feinsubstanz, deren Wassergehalt nochmals festzustellen ist, dienen zur Stärkebestimmung Die gewonnenen Analysenergebnisse sind auf die ursprüngliche Substanz umzurechnen.

Für technische Zwecke hinreichend genau läßt sich der Stärkegehalt der Kartoffeln aus ihrem spezifischen Gewicht bestimmen. Die Ausführung dieser Bestimmung findet sich im Kapitel „Stärke" beschrieben (S. 125 ff.).

Für **Getreidearten** (Mais, Dari, Gerste, Roggen usw.) gestaltet sich die Ausführung der Stärkebestimmung auf chemischem Wege im allgemeinen in derselben Weise wie bei Kartoffeln. Eine genügend vorgetrocknete Durchschnittsprobe wird auf der Dreefsschen Mühle staubfein zerkleinert und nach einer der angegebenen Methoden weiter behandelt. Eine vorherige Entfettung des Feinmehls im Soxhletschen Extraktionsapparat ist bei Mais empfehlenswert.

Bei **Abfällen der Stärkefabrikation** orientiert man sich durch die mikroskopische Prüfung über den Grad der Verunreinigung durch andere Stoffe. Ist diese sehr gering, so genügt eine Wasserbestimmung. Die Substanz wird zu diesem Zweck bei 50° C eine Stunde lang vorgetrocknet, dann allmählich auf 120° C erhitzt, bei welcher Temperatur noch 4 Stunden getrocknet wird.

Ist die Verunreinigung stärker, so ist eine Stärkebestimmung nötig, welche nach der Diastasemethode auszuführen ist. Verwendet werden 5 g Substanz.

Der Gebrauchswert wird mittels des unter „Seltenere Rohstoffe" angegebenen Gärversuchs festgestellt.

b) Bestimmung sonstiger Bestandteile.

Die sonstigen Bestandteile der Kartoffeln haben für die Spiritusfabrikation nur einen untergeordneten Wert und unterliegen nicht der Bestimmung.

Eine Bestimmung der Stickstoffsubstanzen im Getreide, besonders im Malzgetreide. ist dagegen oft wünschenswert. Es genügt hier in weitaus den meisten Fällen eine Bestimmung des Gesamtstickstoffs nach Kjeldahl. Betreffs Trennung der Stickstoffverbindungen verweisen wir auf das Kapitel „Futtermittel" (Bd. III).

In Preßhefefabriken finden als stickstoffhaltige Hefenährmittel noch Verwendung: Roggen, Hülsenfrüchte, Malzkeime, getrocknete Hefe und Hefeextrakt, in denen der Stickstoff (löslicher) auch nach Kjeldahl bestimmt wird.

B. Zuckerhaltige Rohmaterialien

1. Zuckerrüben.

Die Bestimmung des Zuckers geschieht nach der Stammerschen Methode durch Polarisation (vgl. Kapitel „Zucker" S. 4).

2. Melasse.

a) Bestimmung des Zuckers.

Durch die allgemein gebräuchliche Spindelung mit dem Baumé-schen Aräometer läßt sich der Zuckergehalt der Melassen nur höchst ungenau bestimmen, da die letzteren außerdem organische Nichtzuckerstoffe und Salze in sehr wechselnder Menge enthalten. 1 Grad Baumé entspricht 1,76 Graden des Ballingschen Saccharometers.

Auch die Polarisation (vgl. „Zucker" S. 80) sowie die Bestimmung des Gesamtzuckers mit Fehlingscher Lösung nach vorhergegangener Inversion (S. 191) geben keine zuverlässigen Zahlen. Für die Zwecke der Spiritusfabrikation eignet sich am besten die Bestimmung des Zuckers durch die alkoholische Gärung. Gestattet diese Methode auch keinen Rückschluß auf die Art und die Mengenverhältnisse der in den Melassen enthaltenen Zucker, so gibt sie doch Aufschluß über die zu erwartende Alkoholausbeute und ermöglicht zugleich ein Urteil über die Gärfähigkeit der Melassen.

Den Gärversuch führt man nach Delbrück zweckmäßig in folgender Weise aus:

Man verdünnt 250 g Melasse mit Wasser zu 1000 g und stellt die Konzentration der Verdünnung mit dem Saccharometer fest. War die Melasse alkalisch, so werden je 100 g dieser Maische mit Normalschwefelsäure so weit angesäuert, daß die Maische 0,3° Säure aufweist. Eine Probe wird unaufgekocht verwendet, eine andere wird gewogen, ½ Stunde gekocht und nach dem Erkalten wieder auf das ursprüngliche Gewicht gebracht, eine dritte aufgekochte Probe wird mit 0,5 g Weizenkleie versetzt. Die drei Proben werden sodann in Destillierkolben mit aufgesetzten Gärverschlüssen mit Reinhefe vergoren (1 g Hefe pro Probe), bis kein Gewichtsverlust mehr statthat, und nach Zugabe von je 100 ccm Wasser in einen 100-ccm-Kolben abdestilliert. Im Destillat wird der Alkohol in Volumprozenten bestimmt (vgl. „Reife Maische") und die Alkoholausbeute auf 100 kg Melasse umgerechnet. 0,6783 L. Alkohol entsprechen 1 kg Rohrzucker.

b) Prüfung auf Gärfähigkeit.

Die Schwergärigkeit, eine bei Melassen häufig zu beobachtende Erscheinung, soll nach den Untersuchungen von Märcker und Neale auf das Vorhandensein flüchtiger Fettsäuren, seltener salpetriger Säure, zurückzuführen sein. In freiem Zustand sind diese Säuren starke Hefen-

gifte und wirken schon in sehr geringer Menge schädigend auf Vermehrungsfähigkeit und Gärkraft der Hefe ein. Nach Neale soll der Gehalt der Melassen an flüchtigen Säuren 0,5 % nicht überschreiten.

Hat man durch die Gärprobe die Schwergärigkeit einer Melasse konstatiert, so verfährt man zur Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren nach Bauer folgendermaßen:

50 g Melasse werden mit 200 ccm Wasser verdünnt und nach Zusatz von 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure der Destillation unterworfen, bis 100 ccm übergegangen sind. (Die Destillation darf nicht weiter getrieben werden, da sich später durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Lävulose Ameisensäure bildet.)

Das Destillat wird mit Barytwasser im geringen Überschuß versetzt und der Überschuß von Baryt durch Einleiten von Kohlensäure in der Wärme gefällt. Nachdem noch aufgekocht wurde, wird abfiltriert. Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand zuletzt im Platintiegel bei 130° C getrocknet und gewogen. Hierauf wird der Rückstand zur Zerstörung der organischen Substanz geglüht, bis er völlig weiß geworden ist. Nach Anfeuchten mit kohlensaurem Ammon und nochmaligem gelinden Glühen wird er als Baryumcarbonat gewogen. Die gefundene Menge $BaCO_3$ wird auf Ba umgerechnet und von der ersten Wägung abgezogen. Die Differenz entspricht der Menge der organischen Säuren.

Im Destillat läßt sich die Buttersäure durch den Geruch, die Ameisensäure durch alkalische Silberlösung und die salpetrige Säure durch Jodkaliumstärkelösung nachweisen.

Am häufigsten sind wohl Bakterien die Ursache der Schwergärigkeit. Heinzelmann stellt deshalb die Ursache der Schwergärigkeit durch Gärversuche fest, welche, wie oben angegeben, ausgeführt werden können. Nur verwendet man zweckmäßig zu diesen Versuchen 500 ccm verdünnte Melasse und säuert bei einem Versuch vor dem Kochen die Melasse bis zu 0,6—0,7° an. In stärker angesäuerten Melassen werden die Bakterien durch Kochen leichter abgetötet. In die Gärflaschen gibt man je 2 g Reinhefe und 2,5 g Weizenkleie und läßt die Gärung bei 25° verlaufen. Nach 24, 48, 72 Stunden wird das entwichene Kohlendioxyd durch Wägung der Flaschen bestimmt und sodann der Vergärungsgrad mit dem Saccharometer festgestellt. Durch diese Versuche erhält man auch Anhaltspunkte dafür, wie die Melasse vor dem Anstellen zur Gärung zu behandeln ist.

In Melassen, welche größere Mengen Salpeter enthalten, kann durch eine von Bakterien hervorgerufene Reduktionsgärung salpetrige Säure gebildet werden, wodurch die Gärung unterdrückt oder doch wesentlich geschädigt wird. Die Bestimmung der Salpetersäure in den Melassen erfolgt nach den Verfahren von Ulsch oder Schlösing (Bd. I, S. 379 und 385).

C. Seltenere Rohstoffe.

In seltener zur Verwendung gelangenden stärkehaltigen Materialien wird die Stärkebestimmung in gleicher Weise ausgeführt, wie für Kartoffeln und Körnerfrüchte angegeben. Bei zuckerhaltigen Stoffen, (Sorghumstengel, Zuckerrohrreste, süße Früchte, Rosinen) kann man entweder den Extraktgehalt angeben oder auch die Zuckerarten nach den bekannten Methoden (Rohrzucker nach erfolgter Inversion) bestimmen. Führen die Materialien Stärke und Zucker (Bataten), so erfolgt die Vorbereitung des Materials zur Untersuchung wie bei der Kartoffel. Die feingepulverte Substanz wird mit warmem Wasser extrahiert. In dem unlöslichen Teil bestimmt man die Stärke wie in den stärkehaltigen Stoffen; die mit Salzsäure invertierte Lösung dient zur Bestimmung des Dextrosewerts des Zuckers.

Die Topinamburknolle enthält außer Lävulose noch ein in heißem Wasser leicht lösliches Kohlehydrat, das Inulin, welches durch Inversion mit verdünnter Salzsäure in Lävulose übergeführt und als solche bestimmt wird. Nach Behrend und Wolfs werden 200 ccm Lösung mit 10 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,120) 20 Minuten im Wasserbad gekocht.

Am zweckmäßigsten ist es, seltenere Stoffe auf ihre Verwendbarkeit zur Spiritusfabrikation in der Weise zu prüfen, daß man durch einen Gärversuch direkt die Alkoholausbeute bestimmt, welche sich aus ihnen gewinnen läßt. 50 g des fein zerriebenen Materials werden mit ca. 300 ccm Wasser gekocht und dann bei 60° C mit 50 ccm eines kalt bereiteten Grünmalzauszugs (1 : 5) verzuckert. Eine Wiederholung der Operationen des Kochens und Verzuckerns ist zweckmäßig (vgl. „Diastasemethode“ S. 154). Nach der Verzuckerung wird auf 65° C erwärmt, dann abgekühlt und auf 500 ccm aufgefüllt. Unter Zusatz von 5 g Preßhefe wird bei 30° C vergoren, bis Gewichtsabnahme des Gärgefäßes nicht mehr stattfindet, und zur Bestimmung des Alkohols destilliert. Der aus dem verwendeten Malzauszug sich bildende Alkohol wird durch einen Gärversuch bestimmt und in Abrechnung gebracht.

III. Untersuchung der zur Malzbereitung dienenden Materialien (speziell der Gerste) und des Malzes.

A. Getreide.

Ausschlaggebend für den Wert der Gerste als Mälzungsmaterial für Brennereizwecke ist die Diastasemenge, welche sie beim Keimungsvorgange bildet. Die Ermittelung der Keimfähigkeit ist demnach eine der wichtigsten Prüfungen für die Beurteilung der Mälzereigerste. Nicht gekeimte Körner bedingen nicht nur einen Verlust an Diastase, sondern werden auch Veranlassung zur Entwicklung keimungs- und gärungsschädlicher Organismen.

Die Ausführung der Keimfähigkeitsbestimmung findet sich im Kapitel „Bier" beschrieben. Die Keimfähigkeit ist gut, wenn sie 95 % und darüber, mittelmäßig, wenn sie 90—95 %, gering, wenn sie 80 bis 90 %, und schlecht, wenn sie weniger als 80 % beträgt.

Des weiteren sind folgende Prüfungen des Malzgetreides vorzunehmen:

1. **Beurteilung des Geruchs und des Aussehens.** Der Geruch soll frisch, strohartig, nicht dumpf oder moderig sein. Schlecht geerntete Gerste, welche an den braunspitzigen, oft mit Schimmelanflug bedeckten und ausgewachsenen Körnern zu erkennen ist, besitzt eine mangelhafte Keimfähigkeit, welche sich durch längeres Lagern noch verschlechtert.

2. **Ermittelung der Korngröße** durch Sortieren mittels Sieben von entsprechender Maschenweite. Verwendet wird der nach Angaben H. Vogels von Steinecker in Freising konstruierte Sortierapparat. Ungleichkörnige Gerste besitzt verschiedene Quellreife und zeigt ungleichmäßiges Wachstum.

3. **Bestimmung der Reinheit** durch Aussuchen der Unkrautsamen sowie der zerschlagenen Körner, welche Veranlassung zur Schimmelbildung geben.

4. **Mikroskopische Prüfung** auf Schimmelpilze und andere keimungs- und gärungsschädliche Organismen. Solche Organismen kommen auf jeder normalen Gerste vor; nur ihr übermäßiges Vorhandensein ist zu beanstanden.

5. **Bestimmung des Volumgewichts** (Hektolitergewicht.) In Benutzung sind: die sog. Reichswage (allein eichfähig), die Getreidewage von Greiner und der Getreideprüfer von Brauer. Leichte Gersten von 62—65 kg Hektoliter-Gewicht sind für Brennereizwecke am geeignetsten, weil dieselben infolge ihres höheren Stickstoffgehaltes im allgemeinen diastasereichere Malze geben als die schwereren.

6. **Bestimmung der Feuchtigkeit.** Frisch geerntete, feuchte Gerste keimt schlecht. Die zum Mälzen verwendete Gerste soll einen Feuchtigkeitsgehalt von 12 bis höchstens 14 % besitzen.

7. **Bestimmung des Stickstoffs** nach der Kjeldahlschen Methode (vgl. die Angaben unter 5).

8. **Säurebestimmung**, auszuführen wie bei Grünmalz.

Andere Merkmale einer guten Gerste, die Feinschaligkeit, die mehlige Beschaffenheit des Korns, die helle Farbe usw., auf welche der Brauer ein großes Gewicht legt, sind für die Beurteilung der Brennereigerste von untergeordneter Bedeutung.

Durch die Ausführung einer Probemälzung erlangt man den sichersten Aufschluß über die Brauchbarkeit einer Gerste für Mälzereizwecke.

Andere Körnerfrüchte werden in Deutschland nur selten zur Malzbereitung benutzt. Bei ihrer Beurteilung wird im allgemeinen nach denselben Grundsätzen zu verfahren sein wie bei der Gerste.

B. Grünmalz.

Um die Verwendbarkeit und Güte des Grünmalzes festzustellen, wird man sich bei einiger Übung in den meisten Fällen mit einer Beurteilung desselben nach äußeren Merkmalen begnügen können.

Gutes Grünmalz muß frei von Schmutz und Schimmel sein und soll einen angenehmen, gurkenartigen, nicht moderigen oder säuerlichen Geruch besitzen.

Die Blattkeime sollen bei gleichmäßiger, kräftiger Entwicklung die anderthalb- bis zweifache Kornlänge erreichen. Die Wurzelkeime sollen die doppelte bis $2\frac{1}{2}$ fache Kornlänge haben und frisch und glänzend, nicht welk erscheinen.

Abhängig von der genügenden Entwicklung der Blatt- und Wurzelkeime ist die gute Auflösung des Malzes, welche daran erkenntlich ist, daß das Endosperm eine mehlige, leicht zerreibliche Masse bildet, die speckige Stellen nicht mehr aufweist.

Fremde Samen und ungekeimte Körner sollen wenig vorkommen; zertretene und in den Wurzeln verfilzte Körner, welche die Schimmelbildung begünstigen, sollen fehlen.

1. Bestimmung der verflüssigenden und verzuckernden Kraft des Malzes. Von allen Untersuchungen des Grün- und Darrmalzes ist diese die wichtigste. Von Effront ist zur Bestimmung des Fermentativvermögens nachfolgend beschriebenes Verfahren ausgearbeitet worden, welches Bücheler (Leitfaden für den Landwirtsch. Brennereibetrieb, S. 252) zur bequemeren Ausführung in einigen Punkten modifizierte.

Bestimmung der verzuckernden Kraft. Bereitung des Malzextrakts. 6 g Malz (Grünmalz zerquetscht, Darrmalz geschroten) werden mit 100 ccm Wasser eine Stunde lang bei 60° C im Wasserbad digeriert, dann abgekühlt und filtriert. Das Filtrat dient zur Bestimmung der verzuckernden und verflüssigenden Kraft.

Ausführung der Bestimmung. 2 g Effrontscher löslicher Stärke [1]) werden durch Aufkochen zu 100 ccm Wasser gelöst (die Lösung ist immer frisch zu bereiten), davon 50 ccm mit 107,5 ccm Wasser verdünnt und hierzu 2,5 ccm des Malsauszugs gesetzt. Hierauf wird eine Stunde lang im Wasserbad bei 60° C verzuckert, sodann rasch zum Kochen erhitzt und wieder abgekühlt.

Man gibt nun in die Reagenzgläser des Reischauerschen Sterns je 2 ccm Fehlingscher Lösung und hierzu verschiedene Mengen der verzuckerten Lösung (3, 4, 5, 6 ccm usw.), worauf der Stern 10 Minuten lang in ein kochendes Wasserbad gestellt wird. Man sucht alsdann das Gläschen aus, in welchem die Kupferlösung eben entfärbt ist, und setzt einen neuen Versuch mit engeren Intervallen von 0,25 zu 0,25 ccm an.

---

[1]) Die Effrontsche lösliche Kartoffelstärke (1 kg kostet 14 M!) sowie der Reisstärketypus Effronts sind zu beziehen von Dr. H. König & Co., Chemische Fabrik, Leipzig. Es kann auch die Lintnersche lösliche Stärke verwendet werden.

Die zur Reduktion von 2 ccm Fehlingscher Lösung erforderliche Anzahl Kubikzentimeter der mit Malzextrakt behandelten Stärkelösung bezeichnet Effront als Verzuckerungszahl des betreffenden Malzes.

Bücheler gibt für Gerstengrünmalze folgende Verzuckerungszahlen an:

4— 5 ccm	vorzügliches Malz,
6— 7 ,,	gutes Malz,
7— 9 ,,	mangelhaftes Malz,
9—12 ,,	schlechtes Malz.

Brennereidarrmalze liefern, entsprechend ihrem sehr niederen Wassergehalt, noch etwas bessere Verzuckerungszahlen. Solche von 3,5—3,8 sind häufig, 4—5 ccm bezeichnet noch ein gutes Darrmalz, während Verzuckerungswerte von 6 und 7 ccm schon ungenügend sind.

Bestimmung der diastatischen Kraft des Malzes nach Lintner und Wirth: Zeitschr. f. d. gesamte Brauwesen **1908**, S. 421.

Bestimmung der verflüssigenden Kraft. Zu dieser Bestimmung wird Hoffmannsche Reisstärke verwendet, welche mit dem Effrontschen Reisstärketypus einzustellen ist. Die Stärke reagiert mehr oder weniger alkalisch und muß durch Zusatz einer festzustellenden Menge $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure in der Weise mit dem Stärketypus in Übereinstimmung gebracht werden, daß die Resultate gleich ausfallen. Der Effrontsche Stärketypus erfordert den Zusatz von 3,8 ccm $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure auf 40 g Stärke.

40 g der eingestellten Stärke werden mit etwas Wasser verrieben und quantitativ in einen 100-ccm-Kolben gespült, welcher bis zur Marke aufgefüllt wird. Von der durch Schütteln gut gemischten Stärkemilch mißt man je 5 ccm in 6 numerierte Reagenzgläser ab und gibt in jedes eine bestimmte Menge des obigen Malzinfuses (1 ccm, 1,5 ccm, 2 ccm usw.).

In einem Wasserbad werden inzwischen 6 gleichnumerierte Reagenzgläser mit je 14 ccm destillierten Wassers auf 80° C erwärmt. Alsdann bringt man der Reihe nach ein Glas nach dem andern auf offener Flamme zum Kochen, gießt in das kochende Wasser das in der Nummer korrespondierende Glas, welches den Malzauszug mit der Stärke enthält, spült mit 1 ccm Wasser nach und rührt mit einem Glasstab gut um. Die so beschickten Gläser werden sofort in das 80° C warme Wasserbad zurückgebracht und 10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Nach Ablauf dieser Zeit nimmt man wieder ein Reagenzglas nach dem anderen heraus, rührt mit dem Glasstab nochmals gut durch, stellt sie 5—10 Minuten lang in kochendes Wasser, kühlt rasch auf 15° C ab und konstatiert durch langsames Ausgießen der einzelnen Gläser den Verflüssigungsgrad. Wenn der Inhalt eines Glases leicht ausfließt, ohne Knollen zu enthalten, so geben die in diesem Glas enthaltenen Kubikzentimeter Malzextraktlösung die dem Malze zukommende Verflüssigungszahl an.

Normal entwickelte Grün- und Darrmalze haben meist ein Verflüssigungsvermögen von 2—2,5 ccm, ganz lang gewachsene Schwelkmalze und vorsichtig gedarrte Malze bisweilen ein solches von 1—1,5 ccm. Werden bei Grünmalz 3,5—4 ccm verbraucht, so liegt schon ein Malz von zweifelhafter Beschaffenheit vor.

Die Fermentativkraft des Malzes setzt sich zusammen aus der verflüssigenden und verzuckernden Kraft. Grünmalze, welche gut verflüssigen und verzuckern, werden daher immer eine gute Vergärung der Maische gewährleisten; Malze mit zweifelhafter Verflüssigungskraft werden nur dann eine befriedigende Gärung geben, wenn sie ein hohes Verzuckerungsvermögen besitzen.

Beim Darrmalz wird durch das Darren das Verflüssigungsvermögen sehr wenig, dagegen das Verzuckerungsvermögen sehr stark geschädigt, so daß ein Darrmalz von 1,5 ccm Verflüssigung nur dann als gutes zu bezeichnen ist, wenn es gleichzeitig ein Verzuckerungsvermögen von 4—5 ccm besitzt.

Bestimmung des Stärkeverflüssigungsvermögens nach Lintner und Sollied: Zeitschr. f. d. gesamte Brauwesen 1903, S. 329.

2. Bestimmung der Säure. Die Höhe des Säuregehaltes eines Malzes ist nicht nur abhängig von der Qualität der Gerste, sondern sie wird zum wenigsten durch die Art und Weise der Verarbeitung der letzteren beeinflußt. So besitzen wir in der Kenntnis des Säuregehaltes einen nicht zu unterschätzenden Faktor für die Beurteilung der Mälzereiarbeit. Ein anormaler Säuregehalt kann zurückzuführen sein auf zu langes Weichen und nicht genügendes Wechseln des Weichwassers, auf Unreinlichkeit der Tenne, auf nachlässiges Wenden und Führen des Malzhaufens bei zu hoher Temperatur.

Da in den angezogenen Fällen der Säurezuwachs hauptsächlich auf die Tätigkeit der Mikroorganismen zurückzuführen ist, kann die mikroskopische Prüfung (auch der Geruch) des Malzes schon einen deutlichen Hinweis auf eine anormale Säuerung bieten.

Zur Bestimmung des Säuregehaltes werden nach Prior 50 g fein zerquetschtes Grünmalz mit 250 ccm Chloroformwasser (erhalten durch Schütteln von destilliertem Wasser mit einem Überschuß von Chloroform und Abgießen von dem letzteren) während 14 Stunden bei Zimmertemperatur digeriert. Alsdann wird filtriert und in 50 ccm des wäßrigen Auszugs durch Titration mit $^1/_{10}$ Normallauge unter Verwendung von rotem Phenolphtalein als Tüpfelindikator die Gesamtazidität bestimmt.

Dieses Reagens wird durch eine Spur Säure und primäre Phosphate sofort entfärbt, während es gegen sekundäre Phosphate sehr unempfindlich ist. Das rote Phenolphtalein, das jedesmal frisch zu bereiten ist, wird durch Zusatz von 10—12 Tropfen der Luckschen alkoholischen Phenolphtaleinlösung (1 Teil Phenolphtalein in 30 Teilen Weingeist von 90 Vol.-Proz. gelöst) und 0,2 ccm $^1/_{10}$ Normallauge zu 20 ccm kohlensäurefreiem Wasser erhalten. Zur Prüfung der Flüssigkeit wird auf eine mit napfförmigen Vertiefungen versehene Porzellanplatte mit einem Glasstab ein Tropfen des Indikators gebracht und ein gleich großer

Tropfen der Flüssigkeit zugesetzt. Tritt Entfärbung ein, so ist die Neutralisation der Säuren noch nicht beendet, man muß also noch mehr Lauge zur Flüssigkeit geben. Die Neutralisation ist als beendet zu betrachten, wenn ein Tropfen des Indikators, mit 2 Tropfen der neutralisierten Flüssigkeit versetzt, noch eine deutliche Rotfärbung aufweist. Die Azidität ist auf Trockensubstanz zu berechnen und kann in Gewichtsprozenten Milchsäure oder in ccm Normalalkali angegeben werden.

Prior fand für normale Grünmalze folgende Säurezahlen, berechnet auf 100 g Trockensubstanz und ausgedrückt in $^1/_{10}$ ccm Normalalkali:

Grünmalz aus	
Taubergerste:	Böhm. Gerste:
66,48 ccm	62,35 ccm
Nach dem Abschwelken	
82,31 ccm	70,91 ccm

3. **Wasserbestimmung.** Eine gut gemischte Durchschnittsprobe des Malzes wird mittels eines Wiegemessers, wie es in der Küche Verwendung findet, ganz fein zerschnitten. Hierauf wird die zur Analyse bestimmte Menge zwischen 2 großen Uhrgläsern genau abgewogen und in einem evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure vorgetrocknet. Nach 1—2 tägigem Verweilen im Exsikkator wird das Malz in einem Trockenschranke, dessen Temperatur jedoch während der ersten Stunden 50° C nicht überschreiten darf, bei 100—105° C von dem Reste seiner Feuchtigkeit befreit, im Exsikkator erkalten gelassen und gewogen.

Die Bestimmung des Extraktgehaltes wird nach der für Darrmalz angegebenen Methode vorgenommen, doch ist dieselbe für die Beurteilung des Malzes ohne Belang.

Die stickstoffhaltigen Substanzen werden, wenn nötig, nach den bekannten Methoden bestimmt.

C. Darrmalz.

Die Untersuchung des Darrmalzes, welches in der Preßhefefabrikation Verwendung findet, erfolgt nach den im Kapitel „Bier" und im Abschnitt „Grünmalz" angegebenen Methoden. Zur Bestimmung gelangen: Fermentativvermögen, Extrakt, Wasser, Säure, Protein.

Für Brennereizwecke sollen die Malze sehr licht abgedarrt sein (Pilsener Typus) und einen hohen Protein- und Diastasegehalt besitzen. Der Extraktgehalt ist durchschnittlich niedriger als bei Brauereimalzen und beträgt etwa nur 68—74 % in der Trockensubstanz. Der Wassergehalt soll 6 % nicht übersteigen.

Im übrigen soll das Malz gute Auflösung besitzen, frei von Schimmel und anderen Verunreinigungen sein und möglichst wenig nicht gekeimte und beschädigte Körner aufweisen.

IV. Untersuchung der Maischen.

A. Untersuchung der verzuckerten (süßen) Maische.

Zu allen Untersuchungen dient eine gute Durchschnittsprobe der Maische, welche vor dem Zusatz der Hefe zu entnehmen ist.

a) Qualitative Prüfung.

1. Prüfung mittels Jodlösung. Die Maischeprobe wird durch ein Faltenfilter oder einen trockenen Filtrierbeutel vollkommen klar filtriert, indem man die noch trüben ersten Filtrate wiederholt in den Beutel zurückgießt. Das klare Filtrat dient zur Prüfung des Verlaufs des Zuckerbildungsvorganges mit Jodlösung.

Die Jodprobe gründet sich auf die Eigenschaft der einzelnen beim Abbau des Stärkemoleküls durch die Diastase entstehenden Verzuckerungsprodukte, mit Jod Verbindungen einzugehen, welche charakteristische Farbenunterschiede aufweisen.

Die Abbauprodukte der Stärke geben mit Jod folgende Farbenreaktionen:

Stärke: blau,
Amylodextrin: violett,
Erythrodextrin: rot bis braunrot,
Achroodextrin: farblos,
Maltose: farblos.

Nach Kruis wird die Jodprobe zweckmäßig in folgender Weise ausgeführt: Die Jodlösung wird hergestellt, indem man 1 Teil Jod und 2 Teile Jodkalium in destilliertem Wasser zu einer braunroten Flüssigkeit auflöst. Zur Prüfung verdünnt man dann die konzentrierte Jodlösung noch so weit mit destilliertem Wasser, bis sie eine sattgelbe Farbe angenommen hat. In ein Probiergläschen, welches etwa zu 1/4 mit destilliertem Wasser gefüllt ist, bringt man nun mehrere Tropfen der klar filtrierten Maische, mischt gut durch und setzt dann tropfenweise die verdünnte Jodlösung hinzu, indem man nach jedem Tropfen mischt und die Farbenänderung der Flüssigkeit im Probiergläschen beobachtet. Die ersten Tropfen der Jodlösung werden in der verdünnten Maische entfärbt, und man setzt den tropfenweisen Zusatz der Jodlösung solange fort, bis die Flüssigkeit entweder deutlich gelb erscheint (normale Verzuckerung), oder bis eine durch einen oder zwei Tropfen Jodlösung entstandene Rotfärbung eine mangelhafte Verzuckerung anzeigt; in diesem Falle wird noch weiter Jodlösung zugesetzt und beobachtet, ob die rote Färbung nicht in eine violette übergeht, was eine sehr schlechte Verzuckerung bedeuten würde.

Durch vorsichtigen Zusatz der Jodlösung ist es also möglich, sämtliche Verzuckerungsprodukte nebeneinander nachzuweisen, da dieselben eine verschiedene Bindungsenergie für Jod zeigen, und zwar eine um so größere, je näher sie der Maltose stehen.

Bei der Ausführung der Jodprobe ist noch darauf zu achten, daß die Maische vollständig abgekühlt ist und der Jodzusatz so lange zu erfolgen hat, bis die Farbe der Jodlösung in der Probe auftritt.

2. Prüfung auf unaufgeschlossene Stärke und Zerkleinerung des Materials. Die beim Filtrieren der Maische im Filtrierbeutel zurückbleibende Masse wird in ein genügend großes Gefäß gebracht, mit Wasser angerührt und einige Zeit stehen gelassen, bis sich die schwereren Bestandteile zu Boden gesetzt haben; hierauf wird das Wasser mit den darin suspendierten leichteren Bestandteilen abgegossen. Das Aufschlämmen und Dekantieren wird mehrmals wiederholt, bis ein aus unzerkleinerten Kartoffelstücken oder unaufgeschlossenen Maiskörnern, Malzkörnern und Schalen bestehender Rückstand resultiert, welcher ein Urteil über die stattgehabte Aufschließung und Zerkleinerung des Materials gestattet.

Die unaufgeschlossene Stärke, welche sich mit den gröberen Bestandteilen zu Boden gesetzt hat, ist mit Jodlösung nachzuweisen. Ein Teil dieser Stärke wird immer vom Malze herrühren; denn sie kann, da sie nicht gedämpft, sondern nur der zu einer vollständigen Verkleisterung unzureichenden Maischtemperatur ausgesetzt wird, während des Maischprozesses von der Diastase nicht genügend angegriffen werden. Durch die mikroskopische Prüfung läßt sich leicht Aufschluß über die Natur der nicht gelösten Stärke erhalten.

Die Prüfung auf unaufgeschlossene Stärke kann auch in der Weise erfolgen, daß man den mit Maische halbgefüllten Beutel durch Zusammendrehen kräftig auspreßt und die abgepreßte Flüssigkeit mit Wasser in einen hohen Zylinder gibt. Die nach einiger Zeit sich zu Boden setzende Stärke wird durch Dekantieren mehrmals ausgewaschen und durch Jodlösung nachgewiesen.

b) Quantitative Prüfung.

1. Bestimmung der unaufgeschlossenen Stärke. Nach Märcker werden 1000 g Maische in eine 8—10 l fassende Flasche gespült: alsdann wird soviel Wasser zugegeben, daß noch ein kräftiges Schütteln möglich ist. Nach mehrmaligem kräftigen Durchschütteln läßt man 24 Stunden stehen — später geht das Absetzen besser vonstatten — zieht die über dem Rückstande stehende klare Flüssigkeit mittels eines Hebers ab, gießt auf ersteren frisches Wasser und dekantiert in dieser Weise etwa 10 mal, bis die löslichen Stoffe, darunter Maltose und Dextrin, fast vollständig aus dem unlöslichen Rückstande extrahiert sind. Der Rückstand wird alsdann auf ein Filter gebracht, hier weiter mit Wasser und zuletzt mit Alkohol und Äther ausgewaschen, in noch feuchtem Zustande von dem Filter sorgfältig abgelöst, bei 105° getrocknet und gewogen. 3 g des fein zerkleinerten Rückstandes dienen zur Bestimmung der Stärke nach der Diastasemethode (S. 154). Die Anwendung von Hochdruck oder die direkte Inversion mit Salzsäure würde zu hohe Resultate ergeben, also die Aufschließung schlechter erscheinen lassen, als sie tatsächlich wäre.

2. **Saccharometrische Prüfung.** Zur Ermittelung der Gesamtmenge der in der Maische gelösten Stoffe dient das Ballingsche Saccharometer (S. 28). Die Skala dieses Instrumentes gibt an, wieviel Gewichtsteile Rohrzucker bei einer Temperatur von 17,5° C in 100 Gewichtsteilen Flüssigkeit enthalten sind. Da nun die aus stärkemehlhaltigen Rohmaterialien hergestellten Maischen nicht reinen Zucker, sondern ein Gemenge von Maltose, Dextrin und anderen, nicht gärungsfähigen Stoffen enthalten, so ist die Saccharometeranzeige keineswegs ein absolut genauer Ausdruck für den Gehalt der Maische an löslichen Stoffen; Maischen aus stärkemehlhaltigen Stoffen besitzen in der Regel einen etwas höheren, solche aus Melasse einen niedrigeren Trockensubstanzgehalt, als ihn das Saccharometer angibt. Für die Praxis liefert das Saccharometer jedoch genügend brauchbare Resultate und ist infolge seiner vielseitigen Verwendbarkeit als Kontrollinstrument im Brennereibetrieb unentbehrlich geworden.

Das Verhältnis zwischen Saccharometeranzeige und dem wirklichen Gehalt der Maische an gärungsfähigen Stoffen nennt man den Reinheitsquotienten der Maische. Die nötigen Angaben hierüber findet man weiter unten.

Bei der Handhabung des Saccharometers sind folgende Vorsichtsmaßregeln zu beobachten:

a) Die vorher abzukühlende Maische ist, um eine Verdunstung zu vermeiden, im bedeckten Gefäße zu filtrieren. Zum Filtrieren benutzt man am besten den von Delbrück angegebenen Apparat. Dieser besteht aus einem mit Deckel und Ablaßhahn versehenen Blechzylinder, in welchem ein gestrickter Beutel als Filter aufgehängt ist [1]). Der Beutel darf natürlich nur in reinem und tockenem Zustande benutzt werden.

b) Zur Prüfung wurde früher das nach mehrmaligem Zurückgießen der ersten trüben Anteile erhaltene, vollständig klare Filtrat verwendet. Für die Zwecke der Ausbeuteberechnung ist es jedoch richtiger, die Prüfung im trüben Filtrate auszuführen, da durch die Mehranzeige des Saccharometers in der trüben Würze die während der Gärung noch stattfindende Nachaufschließung des Stärkemehls mit Berücksichtigung findet.

c) Das Saccharometer muß rein und trocken sein und ist langsam in die Flüssigkeit einzusenken.

d) Das Ablesen geschieht in der Höhe des Flüssigkeitsspiegels. Da Oberflächenspannung das Resultat irritiert, ist der Zylinder nicht vollständig zu füllen.

e) Die Spindelung ist bei der auf dem Instrumente angegebenen Normaltemperatur vorzunehmen. Kann diese Temperatur nicht eingehalten werden, so ist eine Korrektion vorzunehmen, welche bei 20-proz. Maischen für $2^1/_2{}^0$ C etwa 0,1° Bllg. beträgt. Für niedrigere Wärmegrade als die Normaltemperatur sind die ermittelten Korrektionen von der

[1]) Der Apparat ist zu beziehen von der Geschäftsstelle des Vereins der Spiritusfabrikanten in Berlin N., Seestraße.

Saccharometeranzeige in Abzug zu bringen, für höhere aber müssen sie zugezählt werden.

Die mit Thermometer versehenen Saccharometer tragen die Korrektur auf der Thermometerskala.

f) Es ist empfehlenswert, das Saccharometer vor dem Gebrauch mittels einer Zuckerlösung von bekanntem Gehalt zu prüfen, da im Handel Instrumente vorkommen, welche nicht richtig konstruiert sind.

Für genauere Untersuchungen sind feine Normalinstrumente mit weiter Einteilung im Gebrauch, welche noch ein genaues Ablesen bis auf $^1/_{20}$ % gestatten. Besser noch wird in diesem Fall das spezifische Gewicht der Maische mit der Westphalschen Wage oder dem Pyknometer bestimmt und die entsprechende Saccharometeranzeige in der Tabelle von K. Windisch [1]) ermittelt. Zu dieser Bestimmung können nur klare Filtrate verwendet werden.

3. Bestimmung von Maltose und Dextrin. Durch die Ausführung dieser Bestimmungen gewinnt man einerseits einen Überblick über den Verlauf des Zuckerbildungsvorganges, anderseits ist sie nötig, um die Gesamtmenge der gärungsfähigen Stoffe in der Maische festzustellen. Nach Märcker enthalten die Maischen bei normaler Verzuckerung auf 80,9 Teile Maltose 19,1 Teile Dextrin, d. h. ein Verhältnis von 4,2 Maltose zu 1 Dextrin; dieses Verhältnis wird in der Praxis jedoch nicht immer erreicht.

Zur Bestimmung der Maltose verdünnt man 10 g klares Maischfiltrat auf 250 ccm und benutzt 25 ccm der Verdünnung zur Bestimmung des Reduktionswertes nach S. 191.

Zur Bestimmung der gesamt vorhandenen Kohlehydrate werden 10 g Maischfiltrat mit 200 ccm Wasser verdünnt und mit 15 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1,125 2½ Stunden lang im kochenden Wasserbade invertiert. Hierauf wird mit Natronlauge fast neutralisiert, zu 500 ccm aufgefüllt und durch ein trockenes Filter filtriert. 25 ccm des Filtrats dienen zur Bestimmung der gebildeten Dextrose nach S. 190.

Die für die Zuckerbestimmungen einzuhaltende Verdünnung der Maischen richtet sich lediglich nach der Konzentration der letzteren und ist vielleicht für sehr dünne oder besonders dicke Maischen etwas anders zu wählen.

Durch die Anwesenheit von Phosphaten, welche mit der alkalischen Kupferlösung Niederschläge geben, wird eine kleine Ungenauigkeit der Reduktionsbestimmungen entstehen. Man vermeidet diese, indem man der verdünnten Maische einige Tropfen Bleiessig zusetzt und den Bleiüberschuß durch Schwefelsäure wieder entfernt.

Die gefundene Menge Dextrose, auf Prozente umgerechnet, gibt man als Dextrosewert der Gesamtmenge der vergärbaren Stoffe an. Das Dextrin wird aus den gefundenen Werten für Dextrose und Maltose ermittelt, indem man mittels des Faktors 1,053 die gefundene Menge

---

[1]) K. Windisch, Tafel zur Ermittelung des Zuckergehaltes wäßriger Zuckerlösungen, Berlin 1896. Einen Auszug der Tabelle bringt das Kapitel „Wein".

Maltose in Dextrose umrechnet (also den Dextrosewert der Maltose bestimmt) und diese Zahl von der Gesamtdextrose in Abzug bringt. Als Differenz erhält man dann den Dextrosewert für das Dextrin und aus diesem durch Multiplikation mit dem Faktor 0,9 die Menge des in der Maische vorhandenen Dextrins. Die Berechnung ergibt sich aus folgendem Beispiel:

Saccharometeranzeige		21,90 %
Gesamtdextrose		21,12
Maltose		15,34
Dextrin (21,90 — [15,34 . 1,053]) . 0,9	=	4,48
Gehalt an vergärbaren Stoffen = 15,34 + 4,48	=	19,82
,, ,, nichtvergärbaren Stoffen 21,90 — 19,82 . . .	=	2,08

Maltose : Dextrin = 3,4 : 1.

Den Reinheitsquotienten der Maische — die Zahl, welche angibt, wieviel wirklich vergärbare Stoffe, auf 100° Saccharometer bezogen, vorhanden sind — findet man nach der Gleichung:

$$Q = \frac{D . 100}{S},$$

worin

Q = Quotient,
D = vergärbare Stoffe,
S = Saccharometeranzeige ist.

Für D kann man zwei verschiedene Werte einsetzen, entweder den wirklichen Gehalt an Maltose + Dextrin — dann erhält man den wirklichen Quotienten der Maische — oder aber man setzt den Dextrosewert für Maltose + Dextrin ein, dann erhält man den Dextrosequotienten. Der Dextrosequotient gestattet eine einfachere Berechnung der Alkoholausbeute. Zur Berechnung der nicht vergärbaren Stoffe kann nur der wirkliche Quotient verwendet werden.

Nach dem oben gewählten Beispiel ist der wirkliche Quotient:

$$Q = \frac{(15,34 + 4,48) . 100}{21,90} = 90,5$$

der Dextrosequotient:

$$Q = \frac{21,12 . 100}{21,90} = 96,4$$

Märcker gibt folgende Dextrosequotienten für Kartoffel- und Maismaischen an:

	Mittel	Minim.	Maxim.
Maischen aus sehr stärkereichen Kartoffeln . . .	90	86	92
,, ,, stärkereichen Kartoffeln	85	83	86
,, ,, mittleren Kartoffeln	82	80	85
Maismaischen.	97—99	—	—

4. Bestimmung der Säure. Bekanntlich wird schon durch sehr geringe Mengen flüchtiger Säuren der diastatische Prozeß gestört. Glaubt

man annehmen zu dürfen, daß die Maischen infolge der Verwendung zweifelhaften Materials oder durch einen zu lange andauernden Kühlprozeß einen abnorm hohen Säuregehalt besitzen, so bestimmt man die Säure in der Maische vor dem Hefezusatz. Die Bestimmung hat dagegen nach dem Zusatz der Hefe zu erfolgen, wenn es sich darum handelt, ein Bild über die Säurezunahme während der Gärung zu gewinnen. Je geringer der Anfangsgehalt der Maische an Säure und je geringer die Säurezunahme während der Gärung war, um so reiner verlief die Gärung und um so höher wird die Ausbeute sein.

Die Säure wird, unter Verwendung von violettem Lackmuspapier als Indikator, nach der Tüpfelmethode mit Normallauge titriert. Man verwendet zur Titration 20 ccm Maischfiltrat und bezeichnet die für dieses Volumen verbrauchten Kubikzentimeter Normallauge mit Graden Säure. Bei normalen Verhältnissen wird die Azidität der süßen Maische ohne Hefe $0{,}2$—$0{,}4^0$ betragen, keinesfalls aber $0{,}6^0$ übersteigen.

B. Untersuchung der vergorenen (reifen) Maische.

Bei der Probenahme ist auf vorheriges längeres, gründliches Durchmischen des Bottichinhaltes zu achten. Zum Filtrieren der Probe benutzt man am besten den bereits erwähnten Apparat von Delbrück, bei welchem jede Verdunstung ausgeschlossen ist. Man gießt das Filtrat so lange zurück, bis es vollständig klar ist.

a) Qualitative Prüfung.

1. Prüfung auf Diastase. Bekanntlich wird bei dem Hauptverzuckerungsprozeß nicht sämtliches Dextrin in Maltose übergeführt. Diese Umwandlung sowie ein weiterer Abbau noch ungelöster Stärke erfolgt erst durch die Nachwirkung der Diastase während der Gärung. Es ist also unbedingt nötig, daß bis zur Beendigung der Gärung noch genügend wirksame Diastase in der Maische vorhanden ist. Läßt sich mangelhafte Vergärung nicht auf andere Ursachen zurückführen, so muß stets auf das Vorhandensein von Diastase geprüft werden. Zum Nachweis derselben bedient man sich der von Lintner modifizierten Schönbeinschen Methode zum Nachweis der Enzyme, welche, wie folgt, ausgeführt wird: Einige Körnchen Guajakharz werden in einem Reagenzglas in absolutem Alkohol gelöst. Zu 1—2 ccm dieser stets frisch zu bereitenden Lösung setzt man einige Tropfen käuflichen Wasserstoffsuperoxyds und hebt eine etwa entstehende Trübung durch Zusatz von Alkohol wieder auf. Bei tropfenweiser Zugabe einer diastasehaltigen Flüssigkeit entsteht eine intensive Blaufärbung. Die Reaktion muß sofort oder doch innerhalb weniger Minuten eintreten. Andere Fermente, wie Lab, Pepsin, Invertin usw. geben diese Reaktion nicht. Bücheler fand die Guajakreaktion nicht ganz zuverlässig.

Die Lintner-Kjeldahlsche Methode kann ebenfalls zum Nachweis der Diastase benutzt werden; doch werden zur Bestimmung des

Reduktionswertes des Maischfiltrats nur 2 ccm Fehlingscher Lösung verwendet (Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1885, S. 281 und 1886, S. 474.)

Einfacher in der Ausführung ist folgende, von Effront für diesen Zweck angegebene Methode: In 6 Proberöhrchen bringt man je 20 ccm einer 2-proz. Lösung der Lintnerschen löslichen Stärke, fügt 0,25, 0,50, 0,75, 1,0, 1,25 und 1,50 ccm des Maischfiltrats hinzu, stellt die Röhrchen eine Stunde lang in ein Wasserbad von 60° C, kühlt ab und gibt hierauf in jedes Röhrchen ½ ccm Jodlösung. Wird bei süßer Maische schon mit 0,25 ccm des Maischfiltrats keine Färbung mehr beobachtet, so ist Diastase in reichlichen Mengen vorhanden; tritt bei Verwendung von 0,50 ccm des Filtrats keine Reaktion mehr ein, so sind noch genügende Diastasemengen vorhanden; ist aber mehr Filtrat nötig, um die Jodreaktion zum Verschwinden zu bringen, so sind nur noch ungenügende Mengen von wirkungsfähiger Diastase vorhanden. Geben 0,75—1,25 ccm Filtrat der reifen Maische keine Jodfärbung mehr, so ist die Verzuckerungskraft noch genügend; werden jedoch 1,5 ccm Maischfiltrat verbraucht, so herrscht Diastasemangel.

Ursachen der Zerstörung der Diastase sind zu hohe Maischtemperatur und übermäßige Säurebildung während der Gärung. Anormale Säuerung ist wieder auf Verwendung schlechter Rohstoffe und schlechten Malzes oder auf fehlerhafte Hefebereitung und Infektion durch nicht genügend gereinigte oder defekte Bottiche zurückzuführen.

2. **Zur mikroskopischen Untersuchung** verwendet man die unfiltrierte Maische, welche für diesen Zweck je nach Bedürfnis verdünnt wird. Die Prüfung erstreckt sich auf das Aussehen der Hefezellen und auf das Vorhandensein fremder gärungsschädlicher Organismen. Hier allgemeine Anhaltspunkte zu geben, ist unmöglich, da die richtige Auslegung des mikroskopischen Bildes nicht nur das Vertrautsein mit mikroskopischen Untersuchungen überhaupt, sondern außerdem noch spezielle Kenntnisse der Hefenkunde und Bakteriologie erfordert[1]).

Einige allgemeine Angaben über das Aussehen von gesunder und kranker Hefe usw. findet man im Abschnitt „Hefengut und Hefe“.

b) Quantitative Prüfung.

1. **Saccharometrische Prüfung zur Bestimmung des Vergärungsgrades.** Die Bestimmung erfolgt im klaren Maischfiltrat, aus dem die Kohlensäure durch Schütteln entfernt ist, unter Anwendung der auf S. 167 angegebenen Vorsichtsmaßregeln. Die Saccharometeranzeige gibt keineswegs den wirklichen Gehalt der reifen Maische an unvergorenen Stoffen an, da das spezifische Gewicht der Maische einerseits durch den entstandenen Alkohol, anderseits durch die während der Gärung gebildeten Nebenprodukte (Glycerin, Bernsteinsäure usw.) beeinflußt wird; die Saccharometeranzeige ist also nur ein Ausdruck für die

---

[1]) Wir machen auf das sehr empfehlenswerte Werk von P. Lindner. Die mikroskopische Betriebskontrolle in den Gärungsgewerben, Berlin, aufmerksam.

scheinbare Vergärung. Ist der Alkoholgehalt der Maische bekannt, so läßt sich der wirkliche Gehalt der Maische an löslichen Stoffen (die wirkliche Vergärung) durch folgende Rechnung leicht ermitteln: Bezeichnet S = spezifisches Gewicht der alkoholfrei gedachten Maische, S_1 = spezifisches Gewicht der alkoholhaltigen Maische und s = spezifisches Gewicht einer Mischung von Alkohol und Wasser von demselben Alkoholgehalt, wie ihn die Maische besitzt, so ist:

$$S = S_1 + (1 - s).$$

Nachstehende Tabelle erspart diese Rechnung.

Tabelle zur Berechnung der wirklichen Vergärung aus der beobachteten scheinbaren Vergärung bei verschiedenem Alkoholgehalt des Filtrats der vergorenen Maische.

Scheinbare Vergärung	Wirkliche Vergärung bei einem Alkoholgehalt der Maische von:							
	7 Volum-Proz.	8 Volum-Proz.	9 Volum-Proz.	10 Volum-Proz.	11 Volum-Proz.	12 Volum-Proz.	13 Volum-Proz.	14 Volum-Proz.
0.4	2.85	3.15	3.45	3.75	4.05	4.33	4.60	4.88
6	3.05	3.35	3.65	3.95	4.25	4.53	4.80	5.08
8	3.25	3.55	3.85	4.15	4.45	4.73	5.00	5.28
1.0	3.45	3.75	4.05	4.35	4.65	4.93	5.20	5.48
2	3.65	3.95	4.25	4.55	4.85	5.13	5.40	5.68
4	3.85	4.15	4.45	4.75	5.05	5.33	5.60	5.88
6	4.05	4.35	4.65	4.95	5.25	5.53	5.80	6.07
8	4.25	4.55	4.85	5.15	5.45	5.73	6.00	6.27
2.0	4.45	4.75	5.05	5.35	5.65	5.93	6.20	6.46
2	4.65	4.95	5.25	5.55	5.85	6.12	6.39	6.66
4	4.85	5.15	5.45	5.75	6.05	6.32	6.58	6.85
6	5.05	5.35	5.65	5.95	6.24	6.51	6.78	7.05
8	5.25	5.55	5.85	6.15	6.44	6.71	6.98	7.24
3.0	5.45	5.75	6.05	6.34	6.63	6.90	7.17	7.44
2	5.65	5.95	6.24	6.54	6.83	7.10	7.37	7.63
4	5.85	6.15	6.44	6.73	7.02	7.30	7.56	7.83
6	6.05	6.34	6.63	6.93	7.22	7.49	7.76	8.02
8	6.24	6.54	6.83	7.12	7.41	7.68	7.95	8.22
4.0	6.44	6.73	7.02	7.32	7.61	7.88	8.15	8.41
2	6.63	6.93	7.22	7.51	7.80	8.07	8.34	8.61
4	6.83	7.12	7.41	7.71	8.00	8.27	8.54	8.80
6	7.02	7.32	7.61	7.90	8.20	8.46	8.73	9.00
8	7.22	7.51	7.80	8.10	8.40	8.66	8.93	9.20
5.0	7.41	7.70	8.00	8.30	8.58	8.85	9.12	9.39

Da schon die verzuckerte Maische nicht vergärbare Stoffe enthält, und auch während der Gärung noch verschiedene Nebenprodukte entstehen, so kann der wirkliche Gehalt der Maische an löslichen Stoffen nicht zugleich auch der Ausdruck für den Gehalt an gärbaren Substanzen sein.

Bei Kartoffelmaischen mittlerer Konzentration kann man annehmen daß die scheinbare Saccharometeranzeige der vergorenen Maische ihrem Gehalt an Kohlehydraten ziemlich entspricht, weil das spezifische Ge-

wicht der Maische durch den Gehalt an nicht vergorenen Stoffen um ebensoviel erhöht, wie es durch den gebildeten Alkohol erniedrigt wird. Bei sehr dicken Kartoffelmaischen ist jedoch die scheinbare Vergärung wesentlich niedriger als ihr Gehalt an unvergorenen Kohlehydraten. Bei Maismaischen, welche einen verhältnismäßig geringen Gehalt an nicht vergärbaren Stoffen besitzen, stimmen scheinbare Vergärung und Gehalt an unvergorenen Kohlehydraten ebenfalls nicht überein. Die Prüfung mit dem Saccharometer liefert also nur vergleichbare Werte, doch ist sie ein unentbehrliches Hilfsmittel für die Kontrolle der Arbeit.

2. Bestimmung von Maltose und Dextrin. 200 ccm Maischfiltrat werden mit 5—6 ccm gesättigter Bleiacetatlösung versetzt, auf 250 ccm aufgefüllt, durchgeschüttelt und filtriert. Um bei Kartoffelmaischen eine bessere Klärung und Filtrierbarkeit der Flüssigkeit zu erreichen, kann man ihr 1 ccm verdünnter Phosphorsäurelösung zusetzen, wodurch ein voluminöser Niederschlag erzeugt wird. 200 ccm des Filtrats werden zur Ausfällung des überschüssigen Bleis mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Überschuß versetzt, auf 250 ccm aufgefüllt und filtriert.

Zur Bestimmung der Maltose verdünnt man 100 ccm des bleifreien Filtrats zu 200 ccm und verwendet 25 ccm (8 ccm der ursprünglichen Lösung) zur Reduktion. Zur Bestimmung der Gesamtmenge der Kohlehydrate verdünnt man 100 ccm des bleifreien Filtrats zu 200 ccm und invertiert mit 10 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1,125 2½ Stunden im kochenden Wasserbad. Hierauf wird mit Natronlauge fast neutralisiert, auf 400 ccm aufgefüllt und filtriert. 25 ccm des Filtrats (4 ccm der ursprünglichen Lösung) dienen zur Reduktion. Bez. der Berechnung des Dextrins vergleiche man die Angaben auf S. 168.

Bei normalen Verhältnissen beträgt der Maltosegehalt der reifen Maische 0,5—0,6 %, der Dextringehalt 0,6—0,9 %. Ist der Maltosegehalt bedeutend höher, so können Fehler in der Hefenbereitung oder in der Gärführung (zu lange Angärung, zu hohe Gärtemperaturen mit starker Säurebildung) vorliegen. Die mikroskopische Prüfung gibt in solchen Fällen wertvolle Aufschlüsse.

Das Verhältnis von Maltose : Dextrin in der vergorenen Maische läßt mit Sicherheit erkennen, ob eine schlechte Vergärung auf mangelhafte Nachwirkung der Diastase zurückzuführen ist. Verhält sich Maltose : Dextrin wie 1 : 2, oder ist das Verhältnis ein noch höheres, so war die Diastasewirkung eine ungenügende; ein Verhältnis von 1 : 1,25 bis 1 : 1,5 wird bei guter Vergärung gefunden.

3. Bestimmung der Säure. Diese wird in gleicher Weise ausgeführt wie bei der süßen Maische. Einen Wert hat die Bestimmung nur dann, wenn auch der Säuregehalt der süßen Maische mit Hefe festgestellt wurde. Die Differenz beider Bestimmungen entspricht dann dem Säurezuwachs während der Gärung. Dieser ist ein wichtiges Kriterium für die Reinheit der Gärung und beträgt bei normalen Verhältnissen nicht

mehr als 0,2°. Ein 1,0° übersteigender Säuregehalt ist nur bei schlechten Betriebsverhältnissen zu finden.

4. **Alkoholbestimmung.** Diese wird gewöhnlich im Maischfiltrat ausgeführt. 100 ccm des Filtrats werden bei 15° C abgemessen, mit 50 ccm Wasser verdünnt und in einem ca. 500 ccm fassenden, mit Kugelaufsatz versehenen Kolben der Destillation unterworfen. Ist das als Vorlage dienende 100-ccm-Kölbchen fast gefüllt, so wird das Destillat gut durchgemischt und bei 15° C bis zur Marke aufgefüllt. Der Alkoholgehalt des Destillats kann mit sehr genauen, kleinen Alkoholometern, sogenannten Lutterprobern, direkt bestimmt werden. Die Länge der Skala dieser Instrumente muß für 1 % mindestens 10 mm betragen. Auf einer Spindel befinden sich etwa 3 %. Besser wird das spezifische Gewicht mit dem Pyknometer oder der Westphalschen Wage bestimmt und der entsprechende Alkoholgehalt in der Tabelle von K. Windisch [1]) ermittelt. Durch Verwendung einer größeren Quantität Maische und Neutralisieren der letzteren vor der Destillation wird die Bestimmung genauer ausfallen.

Um der Wirklichkeit entsprechende Resultate zu erlangen, muß man natürlich für den Trebergehalt der Maische eine Korrektion anbringen. Da diese jedoch höchst unsicher ist, ist es empfehlenswerter, die Alkoholbestimmung nicht im Filtrat, sondern in der Maische selbst vorzunehmen. Ein größeres Maischequantum (500—1000 ccm) wird in einem Meßzylinder genau abgemessen, in einen hinreichend großen Destillierkolben [2]), welcher am besten aus Kupfer besteht, übergespült und nach genügender Verdünnung destilliert. Ein Überschäumen verhindert man durch Zusatz eines Stückchens Paraffin.

Man kann den Alkoholgehalt des Destillats auf Gewichtsprozente der Maische umrechnen nach der Formel $x = \frac{PS}{S_1}$, worin P den Gewichtsprozentgehalt des Destillats an Alkohol, S das spezifische Gewicht des Destillats und S_1 das spezifische Gewicht der Maische vor der Destillation bedeutet.

Da in der Praxis, selbst bei Verwendung der besten kontinuierlichen Apparate, Alkoholverluste sich nicht ganz vermeiden lassen, und da bei der Destillation im kleinen eine großer Teil der fuselölartigen Bestandteile, welche in der Praxis in den Lutter übergehen, sich im Destillat vorfindet, fallen die Resultate im Laboratorium im allgemeinen etwas höher aus als die in praxi erreichten.

In der Praxis ist die Berechnung der Alkoholausbeute auf den Maischraum üblich, der den Gärbottichinhalt abzüglich des durch die Gärung beanspruchten Steigraums der Maische bezeichnet.

Über die Gesamtverluste in der Praxis gibt folgende Aufstellung Märckers Aufschluß:

[1]) Vgl. im Kapitel „Wein“.

[2]) Ein einfacher, zweckentsprechender Dampfdestillierapparat ist von Hesse (Zeitschr. f. Spiritusind. 1888, S. 280) angegeben.

	guter	mittlerer	schlechter Betrieb
Eingemaischtes Stärkemehl . . .	100	100	100
Davon ab unaufgeschlossen . . .	0,5	2	3
	99,5	98	97
Davon ab unvergoren	4,0	6,9	11,6
	95,5	91,1	85,4
Davon ab für Nebengärungen und andere Verluste	7,2	10,9	12,8
Erzielt wird also	88,3 %	80,2 %	72,6 %
der theoretischen Ausbeute bei	gutem	mittlerem	schlechtem Betriebe.
Da 1 kg Stärke theoretisch 71,6 Literprozent Alkohol gibt, werden demnach aus 1 kg Stärke gezogen .	63,2	57,4	52,0
Literprozent[1]) Alkohol bei	gutem	mittlerem	schlechtem Betriebe.

5. **Der Trebergehalt der Maische** wird durch Abfiltrieren eines abgewogenen Quantums Maische, Auswaschen, Trocknen und Wägen des Rückstandes bestimmt. Es existieren Angaben von Fischern über den Trebergehalt der Maischen, in Volumen ausgedrückt, welche nach Märcker jedoch nicht zuverlässig sind. Märcker nimmt an, daß für Dickmaischen 6 % Treber, auch noch mehr zu rechnen sind. Delbrück nimmt für 100 kg verarbeitete Kartoffeln bei Entschalung der Maische = 3 L., ohne Entschalung = 4 L. Treber an. Der Gehalt an unaufgeschlossener Stärke wird bestimmt, wie unter ,,Süße Maische" angegeben.

6. **Stickstoffgehalt und Stickstoffumsatz.** Im gewöhnlichen Brennereibetrieb findet eine Kontrolle des Stickstoffumsatzes selten statt, wichtiger ist sie für den Betrieb der Preßhefefabrikation. Durch Bestimmung des Gesamtstickstoffs nach Kjeldahls Methode in den Filtraten von süßer und reifer Maische erhält man einen Überblick über die Stickstoffverwertung; die Differenz beider Bestimmungen ergibt die Stickstoffmenge, welche zur Hefenbildung verwendet wurde. Nach Balling entspricht 1 kg verschwundener Stickstoff 51,2 kg Preßhefe.

Zur Verfolgung des Gärungsprozesses ist es oft von Wert, die Maische während der Gärung zu untersuchen. Um zu verhindern, daß die Maische nach der Probenahme noch weiter gärt, setzt man nach Märcker auf 1 l Maische 10 ccm einer 1-proz. Sublimatlösung zu. Bei der Berechnung ist die hierdurch hervorgerufene Volumenvermehrung zu berücksichtigen.

[1]) Vergl. unter Alkoholometrie.

C. Untersuchung der vergorenen Melassemaischen.

Die Untersuchung gestaltet sich in folgenden Punkten abweichend von jener der stärkehaltigen Maischen.

Bei anormaler, schlechter Vergärung prüft man qualitativ auf Anwesenheit freier salpetriger Säure und flüchtiger Fettsäuren (vgl. die diesbez. Angaben unter „Melasse") und führt die dort angegebenen Gärversuche aus. Fehlerhafte Gärungen können außerdem verursacht werden durch zu hohen Salzgehalt der Maischen oder durch einen bedeutenden ursprünglichen Säureüberschuß. Die Hefe zeigt sich in solchen Fällen krankhaft verändert oder abgestorben; außerdem tritt ein starkes Überhandnehmen der Bakterien ein.

Von quantitativen Bestimmungen kommen noch in Betracht: die Bestimmung des Salzgehaltes und der Lävulose.

Wenn neben Melasse bedeutende Mengen Osmosewasser verarbeitet werden, kann der Salzgehalt der Maischen eine beträchtliche, die Gärung schädigende Höhe erreichen. Nach Bauer beträgt die ungefähre Grenze, welche nicht viel überschritten werden darf, 3 % an löslichen Salzen im Volumen. Zur Bestimmung des Salzgehalts dampft man nach Bauer 10 ccm der klar filtrierten Maische in einer Platinschale auf dem Wasserbad ab, trocknet bei 120° C, verascht, nimmt mit einigen Tropfen Wasser auf, trocknet und verascht abermals. Der Rückstand wird wieder mit Wasser aufgenommen, filtriert und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion ausgewaschen. Das Filtrat wird in einer Platinschale eingedampft, der Rückstand wieder bei 120° C getrocknet, über freier Flamme schwach erhitzt und nach dem Erkalten gewogen.

Bestimmung des unvergorenen Zuckers. Die vergorene Maische enthält nur Lävulose, da das andere Inversionsprodukt, die Dextrose, leichter der Gärung unterliegt. Die Lävulosebestimmung erfolgt nach Lehmann in dem 1 : 4 verdünnten, mit Bleiessig gereinigten und durch verdünnte Schwefelsäure entbleiten Maischfiltrat (S. 192). Bei normaler Gärung bleibt 0,05—0,1 % Lävulose unvergoren.

V. Untersuchung des Hefenguts und der reifen Hefe.

Die regelmäßige **Betriebsuntersuchung** des **Hefenguts** erstreckt sich nur auf Bestimmung der Konzentration, des Säuregehalts und der Verzuckerung. Die Ausführung dieser Bestimmungen erfolgt genau nach der unter „Süße Maische" gegebenen Anleitung. Das Hefengut soll möglichst konzentriert eingemaischt sein (20—24° Bllng) und einen Säuregehalt von wenigstens 2° aufweisen. Preßhefefabriken arbeiten mit höheren Säuremengen (3°).

Beabsichtigt man, die flüchtigen Säuren zu bestimmen, so benutzt man hierzu zweckmäßig den von Prior angegebenen Apparat (Prior-

Physiologie und Chemie des Malzes und des Bieres, S. 81) und destilliert im luftverdünnten Raum 100 ccm Filtrat unter sukzessivem Zufluß von 200 ccm Wasser mit Vorsicht ab, daß die Temperatur 50° nicht überschreitet, und bis der Inhalt des Kolbens eine sirupartige Masse bildet. Im Destillat titriert man die Säure mit $^1/_{10}$ Normallauge.

Ein wertvolles Hilfsmittel zur Beurteilung der Reinheit der Säuerung bietet die mikroskopische Prüfung. Normal gesäuertes Hefengut wird Milchsäurebakterien (schlanke Stäbchen, meist in Ketten zusammenhängend) fast ausschließlich und dicht gesät enthalten. Treten andere Bakterien (Kokken, Stäbchen-, Spindel- und Keulenformen mit Sporenbildung) in den Vordergrund, so ist entweder die Säuerung bei zu niederer Temperatur verlaufen, oder die Abmaischtemperatur wurde bei Verwendung schlechten Materials nicht hoch genug genommen. Wird die Säuerung nicht durch Milchsäurebakterien, sondern durch Zusatz von Säuren (Büchelers Schwefelsäureverfahren) bewirkt, so wird das Vorhandensein von Bakterien überhaupt auf ein nicht richtiges Bemessen des Säurequantums schließen lassen. Bei diesem Verfahren wird die Säuerung durch die durch den Schwefelsäurezusatz frei gewordenen organischen Säuren bewirkt und mit etwa der Hälfte der sonst üblichen Säuremenge im Hefengut bzw. in der Hefe gearbeitet.

Die **Untersuchung der reifen Hefe** erfolgt genau nach den für die Untersuchung der vergorenen Maische gegebenen Vorschriften; sie beschränkt sich gewöhnlich auf die Bestimmung des Vergärungsgrades und der Säure. Die Vergärung der möglichst konzentriert einzumaischenden Hefe soll eine hohe sein, da der gebildete Alkohol der Hefe einen wirksamen Schutz gegenüber den gärungsschädlichen Organismen bietet.

Die Säurezunahme während der Gärung soll 0.2° nicht übersteigen.

Für die Preßhefefabrikation kann noch die Kontrollierung des Stickstoffumsatzes von Wichtigkeit sein (vergl. „Vergorene Maische").

Durch die **mikroskopische Untersuchung** stellt man das Aussehen der Hefezellen fest — zu achten ist auf Form und Größe der Zellen, Dicke der Zellwandungen. Beschaffenheit des Zellinhalts — und prüft zugleich auf Vorhandensein von Fremdorganismen.

Im Anfang der Gärung findet man die Hefe meistens zu größeren Sproßverbänden vereinigt; das Protoplasma füllt in diesem Stadium gleichmäßig die Zelle aus, ohne Vakuolen aufzuweisen. Bei vorgeschrittener Gärung findet nur noch eine mäßige Vermehrung der Zellen statt, welche jetzt zumeist isoliert erscheinen und eine oder mehrere Vakuolen besitzen. In reifer Hefe sollen die Zellen isoliert sein, gleichmäßige Größe und volle Form besitzen. Sprossende, deformierte, abnorm vakuolisierte (mit vielen kleinen Vakuolen), stark körnige und abgestorbene Zellen sollen wenig vorkommen. Dasselbe gilt bezüglich der Hefe in reifen Maischen.

Kranke und abgestorbene Hefe läßt sich von gesunder noch dadurch unterscheiden, daß sie leicht wäßrige Anilinblaulösung aufnimmt. Bei reiner Säuerung und Gärung der Hefe wird man Fremdorganismen nur

in sehr geringer Zahl in derselben antreffen. Im anderen Fall wird man immer fremde Sproß- und Spaltpilze in größerer Menge neben der Kulturhefe und den Milchsäurebakterien nachweisen können.

Die Hefezählung ist besonders für die Preßhefefabrikation von Wichtigkeit. Zur Zählung dient eine Meßkammer mit Netzteilung (zu beziehen von Zeiß in Jena). Jedes Quadrat der Netzteilung hat eine Grundfläche von 0,0025 qmm, eine Höhe (bis zum Deckglas) von 0,1 mm und einen Inhalt von 0,00025 cmm, welcher die Volumeinheit darstellt. Die Zählung geschicht, wie folgt: 50 ccm einer guten Durchschnittsprobe der Maische werden abgemessen, in einen 500-ccm-Kolben gespült und mit Wasser aufgefüllt; die Verdünnung ist so zu wählen, daß in die Volumeinheit 3—5 Zellen fallen, und muß man daher bei sehr hefereichen Maischen anstatt auf 500 auf 1000 ccm auffüllen. Nachdem die Mischung gut durchgeschüttelt ist, wird mittels Glasstabs schnell ein Tropfen herausgenommen, in die Meßkammer gebracht und diese mit dem Deckglas geschlossen. Man zählt nun bei 150 facher Vergrößerung an 4—5 verschiedenen Stellen des Objekts 12 Quadrate nach einer Richtung durch, wiederholt dies bei 3—4 verschiedenen Präparaten und nimmt aus diesen Zählungen das Mittel. Das Resultat wird auf die unverdünnte Maische umgerechnet.

Nach Märcker benutzt man die Zählmethode, um zu konstatieren:

1. in welche Periode der Gärung die Vermehrung der Hefezellen fällt,
2. wann die Vermehrung zu Ende ist,
3. ob eine genügende Anzahl von Hefezellen ausgesät ist,
4. ob eine genügende Anzahl von Hefezellen während der Gärung gebildet wird,
5. ob herbeigeführte Betriebs- und Rohmaterialänderungen eine Vermehrung oder eine Verminderung an Hefezellen hervorbringen,
6. wie weit die Hefe durch Abnahme des Schaumes aus der Maische bei der Preßhefefabrikation entfernt ist.

VI. Preßhefe.

Die Untersuchung erstreckt sich auf folgende Punkte:

Farbe. Gute Hefe besitzt eine rein weiße, weißlichgelbe bis gelbe Farbe. Fehlerhaft ist eine schmutzig graue oder blaue Farbe. Die fehlerhafte Farbe kann auf nicht ausgereifte Hefe, auf die Gegenwart von Eisen oder auf die Tätigkeit von Mikroorganismen zurückzuführen sein.

Geruch. Der Geruch soll frisch, säuerlich-weinig sein.

Haltbarkeit. Diese hängt ab von der Reinheit (Abwesenheit zersetzender Organismen) und dem Vorrat an aufgespeicherten Nährstoffen (Stickstoff).

Zur Bestimmung der **Stärke** werden 10 g Hefe von einer guten Durchschnittsprobe genommen und nach der Diastasemethode verzuckert. Hierauf wird filtriert, invertiert und das Reduktionsvermögen

festgestellt. Zugesetzt wird immer Kartoffelstärke, welche sich durch die mikroskopische Prüfung auch leicht nachweisen läßt.

Neumann-Wender (Zeitschr. f. Nahrungs- und Genußmittel **1902**, S. 1201) gibt eine einfache Methode zur Bestimmung der Stärke in Preßhefe an. 1—2 g Hefe werden mit 10 ccm Wasser und 1 ccm Jodlösung gut gemischt, unter Nachwaschen mit 5 ccm Wasser in ein Zentrifugenröhrchen (Amylometer) übergeführt und 3 Minuten zentrifugiert. Das Amylometer ist mit einer Skala versehen, welche den Stärkegehalt direkt in Prozenten angibt.

Nachstehende, von Bau zum Nachweis einer Beimischung von Bierhefe angegebene Methode hat sich als nicht ganz zuverlässig erwiesen, da auch einzelne untergärige Bierhefen die Melitriose nicht vollständig vergären.

3 Reagenzgläschen werden mit je 10 ccm einer 1-proz. Melitrioselösung und 0,4 g der zu untersuchenden Hefe beschickt und hierauf mit Watte verschlossen. Die Reagenzgläser werden bei 30° C gehalten. Nach 1-, 2-, 3 mal 24 Stunden nimmt man je ein Gläschen, filtriert und versetzt 3 ccm des Filtrats mit 1 ccm Fehlingscher Lösung, welche kurz vor dem Gebrauch gemischt war. Hierauf wird im Reischauerschen Stern 5 Minuten lang erhitzt. Ist die Flüssigkeit über dem Niederschlag des ersten Röhrchens, welches 24 Stunden bei 30° C gestanden hatte, blau, so war die Hefe sicher mit 10 % Unterhefe verfälscht. Ist das gleiche nach 48 Stunden der Fall, dann ist auf eine Beimischung von 5 %, nach 72 Stunden von 1 % und darüber zu schließen. Zeigt dagegen die Lösung nach 72 Stunden eine gelbe oder braungelbe Farbe, so ist damit bewiesen, daß die Preßhefe vollständig frei von Unterhefe ist.

Lindner (Wochenschrift für Brauerei **1904**, S. 237) befürwortet deshalb, eine eventuelle Verunreinigung durch Bierhefe mittels der biologischen Analyse nachzuweisen, und schlägt dazu die von ihm angegebene Tropfenkultur vor (vgl. Lindner, Mikroskop. Betriebskontrolle). Obergärige Hefen zeigen in dieser Kultur sparrige Sproßverbände, während die meisten untergärigen Bierhefen bald zu Flocken zusammenkleben.

Lintner (Zeitschr. f. Spiritus-Industrie **1901**, Nr. 35) fand bei vergleichenden Bestimmungen der Gärkraft nach Hayduck bei verschiedenen Temperaturen, daß untergärige Hefen bei 45° bedeutend weniger Kohlensäure entwickeln als bei 30°, während bei Getreidepreßhefen das Umgekehrte der Fall ist. Noch bei 50° entwickeln die letzteren erhebliche Mengen Kohlensäure, während die untergärigen Hefen hier stark in ihrer Tätigkeit nachlassen. Diese Methode kann also auch zur Unterscheidung von Unter- und Oberhefe dienen.

Wasser. Der Wassergehalt ist durch Trocknen der Hefe bei 105° C festzustellen.

Stickstoff. Der Stickstoff wird in 2 g Trockensubstanz nach der Methode von Kjeldahl bestimmt.

Asche. Die getrocknete Hefe wird vorsichtig verascht. Die Kohle ist mehrfach auszulaugen, da durch die sonst eintretende Reduktion

der Phosphorsäure das Platin angegriffen wird. In der Asche wird, wenn nötig, Phosphorsäure und Kali bestimmt.

Säure. 20 g Hefe werden mit Wasser verrieben, auf 100 ccm aufgefüllt, filtriert. 50 ccm des Filtrats werden mit $^1/_{10}$ Normallauge titriert. Die Säure wird auf Milchsäure berechnet.

Bestimmung der Gär- und Triebkraft. Die zur Anwendung kommenden Methoden von Meißl und Hayduck gründen sich auf die Voraussetzung, daß eine Hefe um so gär- und triebkräftiger ist, je mehr Kohlensäure sie unter gleichen Verhältnissen entwickelt.

1. Meißlsche Methode (Zeitschr. f. Spiritusind. 1883, S. 933; 1884, S. 129). Zur Ausführung dieser Methode bereitet man sich durch Zusammenreiben ein inniges Gemenge von:

400 g	Rohrzuckerraffinade,	
25 g	saur. phosphorsaur.	Ammon,
25 g	,, ,,	Kali,

welches in einem gut verschlossenen Gefäße aufzubewahren ist. Ferner stellt man sich gesättigtes Gipswasser her, indem man gepulverten Gips längere Zeit unter häufigem Umschütteln mit destilliertem Wasser stehen läßt. Die ersten 2—3 Extrakte, welche durch die dem Gips beigemengten Salze verunreinigt sind, werden weggegossen. Der Gärversuch wird in einem kleinen, leichten, 70—80 ccm fassenden Kölbchen vorgenommen, welches mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstöpsel verschlossen ist. Durch die eine Bohrung geht ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr, dessen längerer Schenkel bis nahe an den Boden des Kölbchens reicht und dessen kürzerer während der Gärung durch eine Kappe oder kleinen Stöpsel verschlossen ist. Die zweite Bohrung enthält eine mit Chlorcalcium gefüllte U-Röhre.

Zur Prüfung löst man in dem Kölbchen 4,5 g obigen Zuckergemisches in 35 ccm destillierten Wassers auf und fügt 15 ccm Gipslösung zu. Nachdem die Lösung durch Einleitung von Luft mit solcher gesättigt ist, bringt man in das Fläschchen genau 1 g der zu prüfenden Hefe und zerteilt diese sorgfältig mit einem Glasstab, bis keine Klümpchen mehr wahrzunehmen sind. Das Kölbchen wird sodann gewogen, in Wasser von 30° C eingestellt und auf dieser Temperatur durch 6 Stunden erhalten. Nach Ablauf dieser Zeit wird das Kölbchen durch Eintauchen in kaltes Wasser rasch abgekühlt, der Stöpsel abgenommen und, um die Kohlensäure zu verdrängen, während einiger Minuten Luft durchgesogen. Das abgetrocknete Kölbchen wird wieder gewogen; der Gewichtsverlust entspricht der entwickelten Kohlensäure. Das Resultat wird auf eine Normalhefe bezogen, welche unter den gleichen Bedingungen in 6 Stunden 1,75 g Kohlensäure bildet. Die Prozente Triebkraft ergeben sich demnach aus folgender Gleichung:

$$\text{Gefundene } CO_2 \times \frac{100}{1,75} = \text{Proz. Triebkraft.}$$

Die Methode gibt auf mindestens 0,5 % übereinstimmende Resultate.

2. Hayducks Methode (Zeitschr. f. Spiritusind. 1882, S. 226; 1883, S. 965; 1884, S. 135; 1885, S. 533). Man bringt 400 ccm 10 proz. Rohrzuckerlösung und 10 g mittels derselben aufgeschlämmter Hefe in eine Flasche, welche mit doppelt durchbohrtem Kautschukstopfen verschlossen ist. In jeder Durchbohrung befindet sich ein Glasrohr; das eine ist mit einem Kautschukschlauch, welcher mit einem Quetschhahn verschlossen werden kann, das andere mittels Schlauchs mit dem zum Messen der entwickelten Kohlensäure dienenden Apparat verbunden. Die Meßvorrichtung besteht aus einem in Kubikzentimeter geteilten Rohr, welches mit einem Wassersammelgefäß durch einen Gummischlauch verbunden ist. Zu Beginn des Versuchs stellt man das Wassersammelgefäß so hoch, daß hierdurch das Wasser in dem Meßrohr gerade auf 0 eingestellt wird. Nachdem die beschickte Flasche in ein Wasserbad von 30° C gestellt ist, wird der zum Meßrohr führende Gashahn geöffnet. Die entwickelte Kohlensäure treibt nun das Wasser nach dem Sammelbehälter und würde durch das Steigen in demselben einen Druck erzeugen, welcher vermieden wird, wenn man das Sammelgefäß so tief stellt, daß nach Beendigung des Versuchs der Wasserspiegel in dem Gefäß und in dem Meßrohr gleich hoch steht. Die entwickelte CO_2 wird nach der ersten, zweiten, dritten und vierten halben Stunde abgelesen. Erste und zweite halbe Stunde = Angärung, dritte halbe Stunde = Triebkraft, vierte halbe Stunde = Nachgärung. Gute Preßhefe liefert in der ersten halben Stunde etwa 50 ccm, in der zweiten 150 ccm, in der dritten 250 bis 300 und in der vierten wenigstens 300 ccm Kohlensäure. Die Triebkraft wird durch verschiedene Faktoren beeinflußt wie Reife und Alter der Hefe, kalte oder warme Lagerung, Beimischung fremder Sproßpilze usw. Kusserow hat die Hayducksche Methode etwas abgeändert und mißt das durch die Kohlensäure verdrängte Wasser. Die zur Ausführung beider Methoden dienenden Apparate werden von der Geschäftsstelle des Vereins der Spiritusfabrikanten in Berlin N, Seestraße, geliefert.

VII. Untersuchung des Lutters und der Schlempe.

Diese Untersuchung dient zur Kontrolle der Destillierapparate. Der auf Normaltemperatur (15° C) gebrachte Lutter wird direkt mittels eines sogenannten Lutterprobers gespindelt (vgl. Alkoholbestimmung in reifer Maische). Ist der zu untersuchende Lutter stark trübe oder sonstwie verunreinigt, so muß er destilliert werden. In diesem Fall ist vorherige Neutralisation zu empfehlen.

In der Schlempe erfolgt ebenfalls Alkoholbestimmung durch Destillation. Man destilliert ein größeres Quantum, 1—2 L., sehr langsam, unter Verwendung eines 200-ccm-Kölbchens als Vorlage. Die Anzeige des Lutterprobers ist dann durch 5 bzw. 10 zu dividieren. Bei der Probenahme von Lutter und Schlempe ist darauf zu achten, daß sofortige Abkühlung vorgenommen wird. Die Schlempe soll nicht dem Reservoir, sondern direkt dem Apparat entnommen werden.

VIII. Alkoholometrie.

Die Bestimmung des Alkohols im Spiritus geschieht durch Ermittelung des spez. Gew. Zu letzterem Zwecke bedient man sich im Laboratorium des Aräometers, der Westphalschen Wage oder des Pyknometers. Da reiner absoluter Alkohol bei 15° C ein spez. Gew. von 0,79425 besitzt, so muß der Gehalt eines Spiritus an Alkohol ein um so größerer sein, je niedriger das spez. Gewicht des Spiritus ist. Der dem gefundenen spez. Gew. entsprechende Alkoholgehalt, ausgedrückt in Volum- oder Gewichtsprozenten, wird in der Tafel zur Ermittelung des Alkoholgehaltes von Alkohol-Wassermischungen aus dem spez. Gew. von K. Windisch [1]) abgelesen.

In der Praxis bedient man sich zur Feststellung des Alkoholgehaltes von Alkohol-Wassermischungen des Alkoholometers. Das in Deutschland zulässige Alkoholometer gibt Gewichtsprozente an. Da das spez. Gewicht einer Flüssigkeit um so geringer ist, je höher die Temperatur und umgekehrt, so muß die Spindelung entweder bei derjenigen Temperatur, für welche das Instrument eingerichtet ist — Normaltemperatur = 15° C — ausgeführt werden, oder wenn bei einer anderen Temperatur die Spindelung geschieht, so muß eine Korrektion auf die Normaltemperatur stattfinden. Zu dieser Korrektion dient die von der Kaiserl. Normaleichungskommission herausgegebene Tafel zur Ermittelung des Alkoholgehaltes von Spiritusmischungen.

Diese Tafel dient ferner bei der steueramtlichen Abfertigung zur Ermittelung des Gehaltes an reinem Alkohol (in Liter ausgedrückt) aus dem Nettogewicht und der wahren Stärke [2]).

Die in Deutschland für den Spiritushandel übliche Einheit ist das Literprozent. Ein Literprozent = 10 ccm absoluten Alkohols. Die größere Einheit stellen 10 000 Literprozent = 1 Hektoliter absoluten Alkohols dar.

Da der zur Verfügung stehende beschränkte Raum es nicht gestattet, näher auf die Alkoholometrie einzugehen, verweisen wir im übrigen auf die bereits zitierten Spezialwerke der Spiritusfabrikation sowie auf nachfolgende Anleitungen und Tafeln, welche sämtlich im Verlag von Julius Springer in Berlin erschienen sind:

H. Homann, Das Gewichtsalkoholometer und seine Anwendung;

F. Plato, Tafel zur Umrechnung der Volumenprozente in Gewichtsprozente und der Gewichtsprozente in Volumenprozente bei Branntweinen;

F. Plato, Anleitung zum Mischen von Branntweinen nach Maß und Gewicht mit dem Volumen- und dem Gewichtsalkoholometer.

Ferner auf den Abschnitt „Wein" in diesem Bande.

---

[1]) Berlin 1893. Verlag von Julius Springer. In etwas abgekürzter Form im Kapitel „Wein" d. B. wiedergegeben.

[2]) Diese beiden Tafeln sind nebst anderen auch enthalten in der Anleitung zur steueramtlichen Ermittelung des Alkoholgehaltes im Branntwein. Berlin 1889. Verlag von Julius Springer.

IX. Untersuchung des Rohspiritus und des rektifizierten Spiritus auf Reinheit.

Die hier in Betracht kommenden Methoden zur Bestimmung des Fuselöls sowie zum Nachweis anderer Verunreinigungen (Aldehyd, Furfurol usw.) sind im Kapitel „Branntwein und Liköre", S. 193 u. f. beschrieben.

X. Untersuchung der Denaturierungsmittel.

In Deutschland bestehen über die Untersuchung der Denaturierungsmittel folgende amtliche Vorschriften (Branntweinsteuer-Ausführungsbestimmungen, 8. Teil, 42 ff.):

Anleitung zur Prüfung des Holzgeistes und der Pyridinbasen.

1. Holzgeist.

1. Farbe. Die Farbe des Holzgeistes soll nicht dunkler sein als die einer Auflösung von 2 ccm Zehntelnormaljodlösung in 1 l destillierten Wassers.

2. Siedetemperatur. 100 ccm Holzgeist werden in einen Metallkolben gebracht; auf den Kolben ist ein mit Kugel versehenes Siederohr aufgesetzt, welches durch einen seitlichen Stutzen mit einem Liebigschen Kühler verbunden ist; durch die obere Öffnung wird ein amtlich beglaubigtes Thermometer mit hundertteiliger Skala eingeführt, dessen Quecksilbergefäß bis unterhalb des Stutzens hinabreicht. Die Destillation wird so geleitet, daß in der Minute etwa 5 ccm Destillat übergehen. Das Destillat wird in einem graduierten Glaszylinder aufgefangen, und es sollen, wenn das Thermometer 75^0 zeigt, bei normalem Barometerstand mindestens 90 ccm übergegangen sein.

Weicht der Barometerstand vom normalen ab, so soll für je 30 mm 1^0 in Anrechnung gebracht werden, also z. B. sollen bei 770 mm 90 ccm bei 75,30^{0}C, bei 750 mm 90 ccm bei 74,70^0 C übergegangen sein.

3. Mischbarkeit mit Wasser. 20 ccm Holzgeist sollen mit 40 ccm Wasser eine klare oder doch nur schwach opalisierende Masse geben.

4. Gehalt an Aceton. a) Abscheidung mit Natronlauge. Beim Durchschütteln von 20 ccm Holzgeist mit 40 ccm Natronlauge von 1,3 spez. Gew. sollen nach $\frac{1}{2}$ Stunde mindestens 5 ccm des Holzgeistes abgeschieden werden.

b) Titration. 1 ccm einer Mischung von 10 ccm Holzgeist mit 90 ccm Wasser wird mit 10 ccm Doppelnormalnatronlösung versetzt. Darauf werden 40 ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung unter Umschütteln hinzugefügt und die Mischung drei Minuten nach Beginn des Zusetzens der Jod-

lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Der Jodüberschuß wird mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung, zuletzt unter Zusatz einiger Tropfen Stärkelösung, zurücktitriert. Es sollen mindestens 22 ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung durch den Holzgeist gebunden werden. Die Temperatur der Flüssigkeiten soll während des Versuches zwischen 15 und 20° liegen. Die angesäuerte Lösung soll entweder farblos bleiben oder doch nach Zusatz von höchstens 4 ccm Thiosulfatlösung farblos werden.

5. Aufnahmefähigkeit für Brom. 100 ccm einer Lösung von Kaliumbromat und Kaliumbromid, welche nach der unten folgenden Anweisung hergestellt ist, werden mit 20 ccm einer verdünnten Schwefelsäure von 1,29 Dichte versetzt. Zu diesem Gemisch, das eine Bromlösung von 0,703 g Brom darstellt, wird aus einer in 0,1 ccm geteilten Bürette unter fortwährendem Umrühren so lange Holzgeist hinzugesetzt, bis dauernde Entfärbung eintritt. Zur Entfärbung sollen nicht mehr als 30 ccm und nicht weniger als 20 ccm Holzgeist erforderlich sein.

Die Prüfungen der Aufnahmefähigkeit für Brom sind stets bei vollem Tageslichte auszuführen, die Temperatur der Flüssigkeiten soll 20° nicht übersteigen.

Anweisung zur Herstellung der Bromlösung. Nach wenigstens zweistündigem Trocknen bei 100° und Abkühlenlassen im Exsikkator werden 2,447 g Kaliumbromat und 8,719 g Kaliumbromid, welche vorher auf ihre Reinheit geprüft sind, abgewogen und in Wasser gelöst. Die Lösung wird zu 1 L. aufgefüllt.

II. Pyridinbasen.

1. Farbe: wie bei Holzgeist.

2. Verhalten gegen Cadmiumchlorid. 10 ccm einer Lösung von 1 ccm Pyridinbasen in 100 ccm Wasser werden mit 5 ccm einer 5 proz. wäßrigen Lösung von wasserfreiem geschmolzenen Cadmiumchlorid versetzt und kräftig geschüttelt; es soll alsbald eine deutliche krystallinische Ausscheidung eintreten. Mit 5 ccm Neßlerschem Reagens sollen 10 ccm derselben Pyridinbasenlösung einen weißen Niederschlag geben.

3. Siedetemperatur. Man verfährt wie beim Holzgeist, doch soll das Destillat, erst wenn das Thermometer auf 140° gestiegen ist, mindestens 90 ccm betragen.

4. Mischbarkeit mit Wasser. Wie beim Holzgeist.

5. Wassergehalt. Beim Durchschütteln von 20 ccm Basen und 20 ccm Natronlauge von 1,4 spez. Gew. sollen nach einigem Stehenlassen mindestens 18,5 ccm der Basen abgeschieden werden.

6. Titration der Basen. 1 ccm Pyridinbasen, in 10 ccm Wasser gelöst, werden mit Normalschwefelsäure versetzt, bis ein Tropfen der Mischung auf Kongopapier einen deutlich blauen Rand hervorruft, der alsbald wieder verschwindet. Es sollen nicht weniger als 10 ccm der Säurelösung bis zum Eintritt dieser Reaktion verbraucht werden.

Zur Herstellung des Kongopapiers wird Filtrierpapier durch eine Lösung von 1 g Kongorot in 1 l Wasser gezogen und getrocknet.

Anleitung zur Untersuchung anderweitiger Denaturierungsmittel.

I. Tieröl.

1. Farbe. Die Farbe des Tieröls soll schwarzbraun sein.

2. Siedetemperatur. Werden 100 ccm in der für den Holzgeist angegebenen Weise destilliert, so sollen unter 90° nicht mehr als 5 ccm, bis 180° aber wenigstens 50 ccm übergehen.

3. Pyrrolreaktion. 2,5 ccm einer 1 proz. alkoholischen Lösung des Tieröls werden mit Alkohol auf 100 ccm verdünnt. Bringt man in 10 ccm dieser Lösung, die 0,025 % Tieröl enthält, einen mit konzentrierter Salzsäure befeuchteten Fichtenholzspan, so soll derselbe nach wenigen Minuten deutliche Rotfärbung zeigen.

4. Verhalten gegen Quecksilberchlorid. 5 ccm der 1 proz. alkoholischen Lösung des Tieröls sollen beim Versetzen mit 5 ccm einer 2 proz. alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid alsbald eine voluminöse flockige Fällung geben. 5 ccm der 0,025 proz. alkoholischen Lösung von Tieröl, mit 5 ccm der Quecksilberchloridlösung versetzt, sollen alsbald noch eine deutliche Trübung zeigen.

II. Terpentinöl.

1. Spezifisches Gewicht. Das spezifische Gewicht des Terpentinöls soll zwischen 0,855 und 0,875 bei 15° liegen.

2. Siedetemperatur. Werden 100 ccm in der für den Holzgeist angegebenen Weise destilliert, so sollen unter 150° nicht mehr als 5 ccm, bis 160° aber mindestens 90 ccm übergehen.

3. Mischbarkeit mit Wasser. 20 ccm Terpentinöl werden mit 20 ccm Wasser kräftig geschüttelt. Wenn nach einigem Stehen beide Schichten sich getrennt haben und klar geworden sind, so soll die obere wenigstens 19 ccm betragen.

III. Äther.

1. Spezifisches Gewicht. Das spezifische Gewicht des Äthers soll bei 15° nicht mehr als 0,730 betragen.

2. Mischbarkeit mit Wasser. 20 ccm Äther werden mit 20 ccm Wasser kräftig geschüttelt. Nach dem Absetzen soll die Ätherschicht wenigstens 18 ccm betragen.

IV. Schellacklösung.

10 g der Lösung sollen beim Verdunsten auf dem Wasserbade und nach darauffolgendem Erhitzen des eingedampften Rückstandes im Trockenschranke während einer halben Stunde auf eine Temperatur von 100—105° mindestens 3,3 g Schellack hinterlassen.

V. Kampfer.

Derselbe soll sich, mit Äther befeuchtet, pulvern lassen und sich reichlich und ohne Rückstand in Alkohol lösen. 0,5 g gepulverter Kampfer, in einem Schälchen erwärmt, soll fast ohne Rückstand verdampfen.

VI. Technisch reiner Methylalkohol.

1. Äußere Beschaffenheit. Der Methylalkohol soll eine farblose, mit blauer Flamme brennbare Flüssigkeit sein.

2. Spezifisches Gewicht. Das spezifische Gewicht des Methylalkohols soll bei 15° zwischen 0,795 und 0,810 liegen.

3. Siedetemperatur. Werden 100 ccm Methylalkohol in der für Holzgeist vorgeschriebenen Weise destilliert, so sollen bis 63° nicht mehr als 2 ccm, bis 67° mindestens 90 ccm übergehen. Der Einfluß des Barometerstandes ist wie bei dem Holzgeist in Anrechnung zu bringen.

4. Löslichkeit in Wasser und in Natronlauge. 20 ccm Methylalkohol sollen sich mit 40 ccm Wasser und mit 40 ccm Natronlauge von 1,3 Dichte zu je einer klaren Flüssigkeit mischen.

VII. Benzol.

1. Löslichkeit in Wasser. Werden 10 ccm Benzol mit 10 ccm Wasser in einem in $^1/_{10}$ ccm geteilten Zylinder geschüttelt, so soll die obere Schicht nach 5 Min. noch mindestens 9,5 ccm betragen.

2. Siedetemperatur. Werden 100 ccm Benzol in der für Holzgeist vorgeschriebenen Weise destilliert, so sollen bis 80° nicht mehr als 1 ccm, bis 100° nicht mehr als 94 ccm und nicht weniger als 90 ccm übergehen.

Beträgt der Barometerstand nicht 760 mm, so soll in der beim Holzgeist erläuterten Weise für je 22 mm 1° in Anrechnung gebracht werden.

3. Verhalten gegen Schwefelsäure. Werden 5 ccm Benzol mit 5 ccm konzentrierter reiner Schwefelsäure in einem Stöpselgläschen 5 Min. lang kräftig geschüttelt und sodann 2 Min. der Ruhe überlassen, so soll die Farbe der unteren Schicht nicht dunkler sein als diejenige einer Auflösung von 1 g Kaliumbichromat in 1 l Schwefelsäure von 50 % Gehalt an Schwefelsäurehydrat. Für die Farbenvergleichung sind 5 ccm dieser Bichromatlösung in einem Stöpselglase von gleicher Art wie das für die Probe benutzte jedesmal frisch abzumessen und mit reinem Benzol zu überschichten.

VIII. Petroleumbenzin.

1. Äußere Beschaffenheit. Das Benzin soll aus farblosen nicht fluoreszierenden Anteilen des Petroleums bestehen.

2. Spezifisches Gewicht. Dasselbe soll bei 15° zwischen 0,65 und 0,72 liegen.

3. Siedetemperatur. Werden 100 ccm Benzin in der für Holzgeist vorgeschriebenen Weise destilliert, so sollen bis 40° nicht mehr als 5 ccm, bis 100° mindestens 75 ccm übergegangen sein.

4. Löslichkeit in Wasser. Werden 20 ccm Benzin mit 20 ccm Wasser geschüttelt, so soll nach $\frac{1}{2}$ Stunde die obere Schicht mindestens 19 ccm betragen.

5. Löslichkeit in Alkohol. 2 ccm Benzin sollen sich bei nicht mehr als 20° in 20 ccm Alkohol von 86 Gewichtsproz. klar lösen.

IX. Chloroform.

1. Spez. Gewicht. Dasselbe soll bei 15° zwischen 1,485 und 1,489 liegen.

2. Mischbarkeit mit Wasser. Werden 10 ccm Chloroform mit 20 ccm Wasser geschüttelt, so soll nach dem Absetzen die untere Schicht mindestens 9,5 ccm betragen.

X. Jodoform.

1. Flüchtigkeit. Wird 1 g Jodoform durch Erhitzen verflüchtigt, so soll ein wägbarer Rückstand nicht verbleiben.

2. Schmelzpunkt. Der mit einem amtlich geprüften Thermometer ohne Berücksichtigung von Korrekturen bestimmte Schmelzpunkt soll zwischen 110 und 120° liegen.

XI. Rizinusöl.

1. Äußere Beschaffenheit. Es soll ein bei gewöhnlicher Temperatur zähflüssiges hellgelbliches fettes Öl sein.

2. Löslichkeit in Alkohol. 5 g Rizinusöl sollen sich bei 15 bis 20° in 15 g Alkohol von 86 Gewichtsproz. klar lösen.

3. Gehalt an freier Säure. Werden 5 g Rizinusöl in 25 ccm Alkohol von mindestens 80 Gewichtsproz. gelöst und mit einigen Tropfen Phenolphtaleinlösung versetzt, so sollen zur Rotfärbung der Lösung nicht mehr als 5 ccm $^1/_{10}$ N.-Kalilauge nötig sein.

XII. Natronlauge.

1. Äußere Beschaffenheit. Die Natronlauge soll eine farblose oder gelbliche klare Flüssigkeit sein.

2. Spez. Gewicht. Dieses soll bei 15° nicht weniger als 1,357 (38° Baumé) betragen.

3. Titration. 1 ccm Natronlauge, mit 50 ccm Wasser und einigen Tropfen Phenolphtaleinlösung versetzt, soll durch Zusatz von 10 ccm Normalschwefelsäure noch nicht entfärbt werden.

Durch Bundesratsbeschluß vom 21. Juni 1888 darf dem allgemeinen Denaturierungsmittel von den zur Zusammensetzung desselben ermächtigten Fabriken als Geruchskorrigens ein Zusatz von 40 g Lavendelöl oder 60 g Rosmarinöl, auf je 1 l, beigemengt werden. Die Untersuchung dieser Öle hat nach folgender Anleitung zu geschehen:

I. Lavendelöl.

1. Farbe und Geruch. Die Farbe des Lavendelöles soll die des Denaturierungsholzgeistes sein. Das Öl soll den charakteristischen Geruch der Lavendelblüten zeigen.

2. Spezifisches Gewicht. Das spez. Gewicht des Lavendelöles soll bei 15° zwischen 0,880 und 0,900 liegen.

3. Löslichkeit in Alkohol. 10 ccm Lavendelöl sollen sich bei einer Temperatur von 20° in 30 ccm Alkohol von 63 Gewichtsprozent klar lösen.

II. Rosmarinöl.

1. Farbe und Geruch. Die Farbe des Rosmarinöles soll die des Denaturierungsholzgeistes, der Geruch kampferartig sein.

2. Spezifisches Gewicht. Das spezifische Gewicht des Rosmarinöles soll bei 15° zwischen 0,895 und 0,920 liegen.

3. Löslichkeit in Alkohol. 10 ccm Rosmarinöl sollen sich bei einer Temperatur von 20° in 100 ccm Alkohol von 73,5 Gewichtsprozent klar lösen.

XI. Anleitung zur Prüfung des Fuselöles.

Nach einer Bestimmung des Bundesrats müsen alle Nebenerzeugnisse der Spiritusreinigungsanstalten, welche steuerfrei in den Verkehr übergehen sollen, mindestens 75 % an eigentlichen Ölen enthalten. Die Prüfung geschieht nach folgender Anleitung:

In ein reines und trockenes Probierglas wird bis zu einem dem Volumen von 30 ccm entsprechenden Striche Chlorcalciumlösung vom spez. Gew. 1,225 gebracht; sodann wird bis zu einem dem Volumen von 40 ccm entsprechenden Striche das zu untersuchende Fuselöl aufgefüllt. Hierauf wird das Glas mit einem gut passenden Kork verschlossen und eine Minute lang kräftig durchgeschüttelt. Man stellt alsdann das Gefäß senkrecht auf und läßt die beiden Schichten sich sondern. Etwa an den Wänden sitzende Öltröpfchen entfernt man durch sanftes, senkrechtes Klopfen auf die Handfläche oder durch Drehen der Röhre zwischen den Fingern. Haben sich nunmehr die beiden Schichten gesondert, so soll die obere Schicht nach unten hin wenigstens bis zu dem mit 32,5 ccm bezeichneten Striche reichen, also wenigstens dem Volumen von 7,5 ccm entsprechen. Demnächst werden in ein zweites trockenes Glas 100 ccm des zu untersuchenden Fuselöles gefüllt und demselben 5 ccm reines Wasser (destilliertes oder allenfalls Regenwasser) hinzugefügt. Wiederum wird das Glas mit einem gut passenden Kork verschlossen und eine Minute lang kräftig geschüttelt. Hierauf soll das Gemisch trübe erscheinen. Die bei diesem Verfahren zu verwendende Chlorcalciumlösung wird hergestellt, indem man 25 g wasserfreies Chlorcalcium in 100 ccm Wasser löst und die Lösung, falls sie nicht klar sein sollte, filtriert.

XII. Methoden zur Bestimmung der Zuckerarten[1].

Für die Spiritusindustrie kommen in Betracht:

1. Dextrose (als Umwandlungsprodukt der Stärke, des Dextrins und der Maltose durch Säuren),
2. Maltose (als Umwandlungsprodukt der Stärke durch Diastase),
3. Invertzucker, Gemenge von Dextrose und Lävulose (als Umwandlungsprodukt des Rohrzuckers durch Säuren oder Invertin),
4. Lävulose.

Sämtliche genannten Zuckerarten reduzieren alkalische Kupferlösung unter Ausscheidung von Kupferoxydul. Auf dieses Verhalten gründen sich die Bestimmungsmethoden der Zuckerarten. Die Menge des ausgeschiedenen Kupferoxyduls steht in bestimmtem Verhältnis zu der Menge des Zuckers, jedoch ist dieses Verhältnis nicht nur bei den verschiedenen Zuckerarten ein verschiedenes, sondern selbst bei ein und demselben Zucker ein variables, abhängig von der Konzentration der aufeinander einwirkenden Lösungen und von der Menge des in Lösung befindlichen Kupfers.

Zur Erreichung richtiger Zahlen ist daher eine genaue Einhaltung nachfolgender Vorschriften unerläßlich.

Bereitung der Lösungen.

69,278 g Kupfervitriol, welcher durch mehrmaliges Umkrystallisieren (1 mal aus verd. HNO_3) gereinigt ist, werden zu 1 l aufgelöst.

173 g Seignettesalz werden in 400 ccm Wasser gelöst und mit 100 ccm einer Natronlauge versetzt, die 516 g Natriumhydroxyd im Liter enthält. Die amtliche Anweisung zur Untersuchung des Weines enthält die Vorschrift: 346 g Seignettesalz und 103,2 g Natriumhydrat werden zu 1 l gelöst.

Diese nach Fehlings Vorschrift hergestellten Lösungen dienen zur Bestimmung von Maltose und Invertzucker. Für die Bestimmung der Dextrose schreibt Allihn eine andere Zusammensetzung der Seignettesalzlösung vor: 173 g Seignettesalz und 125 g Kaliumhydroxyd werden in Wasser gelöst und zu 500 ccm aufgefüllt.

Die nach Fehlings Vorschrift bereitete Lösung gibt jedoch bei Benutzung der Allihnschen Tabelle ebenfalls brauchbare Resultate.

Zur Bestimmung der Lävulose nach Lehmann löst man 173 g Seignettesalz und 125 g Natriumhydroxyd zu 500 ccm auf.

Die Seignettesalz-Natronlauge muß stets frisch bereitet werden. Die Lösungen werden getrennt aufbewahrt und immer erst kurz vor Ausführung der Bestimmung zusammengemischt.

---

[1]) Wir verweisen ferner auf folgende Methoden: Maßanalytische Bestimmung der Zuckerarten nach Soxhlet (Journ. f. prakt. Chem. **21**, 227; 1880); Gewichtsanalytische Bestimmung nach Kjeldahl (Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet 4, 1; Ref. in Zeitschr. f. anal. Chem. **20**, 344; 1896).

1. Bestimmung der Dextrose.

In einer Porzellanhenkelschale von etwa 250 ccm Inhalt werden 30 ccm Kupferlösung mit 30 ccm Seignettesalzlösung und 60 ccm Wasser gemischt und zum Sieden erhitzt. Zu der lebhaft siedenden Flüssigkeit werden 25 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit gegeben, welche nicht mehr als 1 % Dextrose enthalten darf, worauf noch 2 Minuten lang gekocht wird. Nachdem sich das Kupferoxydul etwas abgesetzt hat, filtriert man schnell durch ein Soxhletsches Filtrierröhrchen oder den Goochschen Tiegel unter Anwendung der Wasserluftpumpe, wäscht mit heißem Wasser, Alkohol und Äther aus und wiegt entweder nach der Reduktion im Wasserstoff als metallisches Kupfer oder nach erfolgter Oxydation als Kupferoxyd. (Eine ausführliche Beschreibung der Bestimmung bringt das Kapitel „Zucker", S. 17).

Tabelle zur Bestimmung der Dextrose nach Allihn.

Kupfer mg	Dextrose mg	Kupfer mg	Dextrose mg	Kupfer mg	Dextrose mg	Kupfer mg	Dextrose mg	Kupfer mg	Dextrose mg
10	6.1	105	53.5	200	102.6	295	153.8	390	207.1
15	8.6	110	56.0	205	105.3	300	156.5	395	210.0
20	11.0	115	58.6	210	107.9	305	159.3	400	212.9
25	13.5	120	61.1	215	110.6	310	162.0	405	215.8
30	16.0	125	63.7	220	113.2	315	164.8	410	218.7
35	18.5	130	66.2	225	115.9	320	167.5	415	221.6
40	20.9	135	68.8	230	118.5	325	170.3	420	224.5
45	23.4	140	71.3	235	121.2	330	173.1	425	227.5
50	25.9	145	73.9	240	123.9	335	175.9	430	230.4
55	28.4	150	76.5	245	126.6	340	178.7	435	233.4
60	30.8	155	79.1	250	129.2	345	181.5	440	236.3
65	33.3	160	81.7	255	131.9	350	184.3	445	239.3
70	35.8	165	84.3	260	134.6	355	187.2	450	242.2
75	38.3	170	86.9	265	137.3	360	190.0	455	245.2
80	40.8	175	89.5	270	140.0	365	192.9	460	248.1
85	43.4	180	92.1	275	142.8	370	195.7		
90	45.9	185	94.7	280	145.5	375	198.6		
95	48.4	190	97.3	285	148.3	380	201.4		
100	50.9	195	100.0	290	151.0	385	204.3		

Die Benutzung von Papierfiltern ist wegen der oft sehr schlechten Filtrierbarkeit der Lösungen nicht zu empfehlen; geschieht sie dennoch, so ist zu berücksichtigen, daß das Papier geringe Mengen Kupfer zurückbehält, welche man für die betreffende Papiersorte und für verschiedene Konzentrationen der Kupferlösung festzustellen hat. Das Kupferoxydul wird nach dem Verbrennen des Filters im Roseschen Tiegel reduziert.

Die dem gefundenen Kupfer entsprechende Menge Dextrose liest man in vorstehender Tabelle ab, die, wie die nachfolgenden Tabellen, ein Auszug aus den von E. Wein berechneten Tabellen zur quant. Bestimmung von Zuckerarten (Stuttgart, Waag) ist.

2. Bestimmung der Maltose.

25 ccm Kupferlösung, 25 ccm Seignettesalzlösung und 25 ccm der nicht mehr als 1 % Maltose enthaltenden Lösung werden in einer Porzellanschale zum Sieden erhitzt und 4 Minuten darin erhalten. Der weitere Gang der Analyse gestaltet sich wie bei Dextrose.

Wein hat nachstehende Tabelle für die Reduktionswerte der Maltose ausgearbeitet.

Tabelle zur Bestimmung der Maltose nach E. Wein.

Kupfer mg	Maltose mg	Kupfer mg	Maltose mg	Kupfer mg	Maltose mg	Kupfer mg	Maltose mg	Kupfer mg	Maltose mg
30	25.3	85	73.2	140	122.4	195	171.6	250	220.8
35	29.6	90	77.7	145	126.9	200	176.1	255	225.3
40	33.9	95	82.1	150	131.4	205	180.5	260	229.8
45	38.3	100	86.6	155	135.9	210	185.0	265	234.3
50	42.6	105	91.0	160	140.4	215	189.5	270	238.8
55	47.0	110	95.5	165	144.9	220	193.9	275	243.3
60	51.3	115	99.9	170	149.4	225	198.4	280	247.8
65	55.7	120	104.4	175	153.8	230	202.9	285	252.2
70	60.1	125	108.9	180	158.3	235	207.4	290	256.6
75	64.5	130	113.4	185	162.7	240	211.8	295	261.1
80	68.9	135	117.9	190	167.2	245	216.3	300	265.5

3. Bestimmung des Invertzuckers nach Meißl.

25 ccm Kupfersulfatlösung und 25 ccm Seignettesalz-Natronlauge werden mit soviel Invertzuckerlösung versetzt, daß höchstens 0,245 g Invertzucker zur Bestimmung kommen. Diese Mischung wird mit Wasser auf 100 ccm gebracht, zum Sieden erhitzt und 2 Minuten lebhaft gekocht.

Tabelle zur Bestimmung des Invertzuckers.

Kupfer mg	Invertzucker mg	Kupfer mg	Invertzucker mg	Kupfer mg	Invertzucker mg	Kupfer mg	Invertzucker mg	Kupfer mg	Invertzucker mg
90	46.9	160	84.3	230	123.2	300	163.8	370	206.1
95	49.5	165	87.0	235	126.0	305	166.8	375	209.2
100	52.1	170	89.7	240	128.9	310	169.7	380	212.4
105	54.8	175	92.4	245	131.8	315	172.7	385	215.5
110	57.5	180	95.2	250	134.6	320	175.6	390	218.7
115	60.1	185	97.8	255	137.5	325	178.6	395	221.8
120	62.8	190	100.6	260	140.4	330	181.6	400	224.9
125	65.5	195	103.4	265	143.2	335	184.7	405	228.6
130	68.1	200	106.3	270	146.1	340	187.8	410	232.1
135	70.8	205	109.1	275	149.0	345	190.8	415	235.7
140	73.5	210	111.9	280	151.9	350	193.8	420	239.2
145	76.1	215	114.7	285	154.9	355	196.8	425	242.7
150	78.9	220	117.5	290	157.8	360	199.8	430	246.3
155	81.6	225	120.4	295	160.8	365	203.0		

4. Bestimmung der Lävulose.

25 ccm Kupferlösung, 25 ccm Seignettesalzlösung (Bereitung siehe S. 189) und 50 ccm Wasser werden zum Sieden erhitzt. Nachdem 25 ccm der Lävuloselösung, welche nicht mehr als 1 proz. sein darf, zugesetzt sind, wird noch 15 Minuten im Sieden unterhalten.

Tabelle zur Bestimmung der Lävulose nach Lehmann.

Kupfer mg	Lävulose mg	Kupfer mg	Lävulose mg	Kupfer mg	Lävulose mg	Kupfer mg	Lävulose mg	Kupfer mg	Lävulose mg
20	7.15	100	54.39	180	104.39	260	157.88	340	214.73
30	12.87	110	60.52	190	110.86	270	164.51	350	222.21
40	18.74	120	66.72	200	117.36	280	171.44	360	229.76
50	24.59	130	72.81	210	123.92	290	178.53	370	237.39
60	30.48	140	79.01	220	130.36	300	185.63	380	244.43
70	36.40	150	85.31	230	137.23	310	192.81		
80	42.37	160	91.63	240	143.97	320	199.97		
90	48.38	170	97.99	250	150.76	330	207.36		

Branntwein und Liköre.

Von

Dr. G. Schüle, Straßburg i. E.

Die Spirituosen sind alkoholreiche, aus vergorenen Frucht- und Pflanzensäften oder Maischen durch Destillation gewonnene Getränke. Je nachdem diese Destillate unverändert (höchstens durch Wasserzusatz auf eine geeignete Konzentration gebracht) oder mit Zucker bzw. Pflanzenextrakten vermischt zum Genuß gelangen, unterscheidet man die eigentlichen Branntweine und die Liköre. Bei den letzteren bezeichnet man die zuckerreichen, mit aromatischen Stoffen versetzten als eigentliche Liköre im Gegensatz zu den zuckerarmen oder zuckerfreien, mit Pflanzenextrakten vermischten Bitter-Likören. Da die Spirituosen, abgesehen von ihren künstlichen Zutaten, im wesentlichen nur einen Teil von vergorenen Flüssigkeiten darstellen, so muß sich auch ihre Untersuchung derjenigen solcher Flüssigkeiten (z. B. Wein) in vieler Beziehung anschließen.

Bei der Untersuchung sind die einzelnen Bestandteile in Gewichtsprozenten, d. h. Gramme in 100 g anzugeben; bei den Likören ist es jedoch zweckmäßig, zugleich den Gehalt pro Liter, d. h. Gramme in 1000 ccm zu berechnen.

Alle volumetrischen Bestimmungen sind auf die Normaltemperatur 15° C zu beziehen.

Probenahme.

Für die chemische Untersuchung ist eine Probe von mindestens 500 ccm zu entnehmen, und sind hierzu nur reine Glasflaschen und reine, ungebrauchte Korkstopfen zu verwenden. Etwaige Siegel sollen nicht auf dem Verschlußkork selbst angebracht werden, sondern seitlich auf den Befestigungsschnüren des letzteren.

Untersuchungsmethoden.

1. Sinnenprüfung.

Diese erstreckt sich auf Farbe, Klarheit, Geruch und Geschmack. Die Prüfung auf Geruch und Geschmack wird am besten in den auf zirka 30° C erwärmten Proben vorgenommen, und zwar sowohl in den

unveränderten Proben als auch in den auf zirka 30 Vol.-Proz. verdünnten.

Bei Anwesenheit von viel Bukettstoffen empfiehlt es sich, den Branntwein bei zirka 30° C wiederholt mit wenig fein-poröser Holzkohle zu behandeln, zu filtrieren und die Filtrate sowie das aus der Kohle mittels Chloroform ausgezogene Extrakt für sich zu prüfen. Das letztere enthält die meisten Bukettstoffe, während das Fuselöl zum größten Teil im Filtrat verbleibt.

2. Bestimmung des spezifischen Gewichts.

Das spezifische Gewicht wird in üblicher Weise mit Hilfe des Pyknometers (dessen Hals nicht mehr als 6 mm lichte Weite haben darf; vgl. auch S. 202) oder mit der großen Westphalschen Wage bestimmt. Die Anwendung von Aräometern ist nur dann zulässig, wenn sie die genaue Ablesung der vierten Dezimale gestatten.

3. Bestimmung des Alkohols.

Bei den eigentlichen Branntweinen (gewöhnlicher Trinkbranntwein, Kirschbranntwein, Arrak usw.) ergibt sich der Alkoholgehalt unmittelbar aus dem spezifischen Gewicht mit Hilfe der Alkohol-Tabelle von K. Windisch[1]) und zwar Gramme Alkohol in 100 ccm Branntwein. Um zu erfahren, wieviel Gramm Alkohol 100 g untersuchte Substanz enthalten, muß die gefundene Alkoholzahl noch durch das spezifische Gewicht des Branntweins dividiert werden.

Wenn man eine genügende Menge von Branntwein zur Verfügung hat, kann die Bestimmung des spezifischen Gewichts und des Alkohols mit dem Alkoholometer ausgeführt werden. Es sind hierzu die amtlich geeichten Normalinstrumente oder genau nach solchen geprüfte, gewöhnliche Alkoholometer und die bekannten Reduktionstabellen auf Normaltemperatur zu benutzen.

Bei Likören und allen extrakthaltigen Spirituosen muß der Alkohol durch Destillation bestimmt werden. In einem 100-ccm-Meßkölbchen mißt man bei 15° C 100 ccm des zu untersuchenden Branntweins ab, gibt diese Flüssigkeit in einen Destillierkolben, spült den im Meßkölbchen zurückbleibenden Rest von Branntwein mit ca. 25 ccm destilliertem Wasser nach und destilliert in dasselbe Meßkölbchen, in welchem der Branntwein abgemessen wurde, annähernd 100 ccm über, ergänzt das Destillat mit destilliertem Wasser bei 15° C auf 100 ccm und bestimmt mit dem Pyknometer das spezifische Gewicht. Oder man verfährt wie bei Wein, indem man den von der Bestimmung des spezifischen Gewichts her noch im Pyknometer befindlichen Branntwein in einen ca. 200 ccm haltenden Destillierkolben gießt, 3 mal mit destilliertem Wasser nachspült und in das Pyknometer selbst zurückdestilliert. Bei sehr alkohol-

[1]) Tafel zur Ermittelung des Alkoholgehaltes von Alkohol-Wassermischungen aus dem spezifischen Gewicht. Berlin 1893. S. auch im Kap. „Wein" S. 277 ff.

reichen Branntweinen werden 25 ccm in den Destillierkolben abgemessen, zu annähernd 60 ccm mit Wasser gebracht und wie oben in ein Pyknometer abdestilliert.

Aus Spirituosen mit einem Gehalt an aromatischen Stoffen müssen die ätherischen Öle und Ester vor der Alkoholbestimmung durch Kochsalz abgeschieden werden, wobei nach den Vorschriften der amtlichen Verordnung vom 8. Dezember 1891 (Zeitschr. f. anal. Chem. 31, A. V., S. 12) folgendermaßen zu verfahren ist.

Eine ca. 300 ccm fassende, mit Glasstöpsel versehene Bürette wird bis zum Teilstrich 30 ccm mit gewöhnlichem, körnigem (nicht pulverisierten!) Kochsalz gefüllt. Sodann werden genau 100 ccm des zu untersuchenden Fabrikats in die Bürette gegeben, mit Wasser bis zum Teilstrich 270 aufgefüllt, gut durchgeschüttelt und unter kräftigem Schütteln so lange Kochsalz zugesetzt, bis auf dem Boden der Bürette eine Schicht ungelöstes Salz in Höhe von einigen Millimetern dauernd zurückbleibt. Anhaltendes, kräftiges Schütteln ist erforderlich, damit eine vollständig gesättigte Salzlösung entsteht. Die Bürette wird alsdann senkrecht in einen Halter gespannt und bleibt etwa ½ Stunde lang in Ruhe, wobei sich ätherische Öle, Ester usw. als eine dünne, ölige, an der Oberfläche schwimmende Schicht ausscheiden. Diese Absonderung wird durch öfteres Anklopfen an die Bürette beschleunigt; auch werden dadurch die etwa an der Wandung der Bürette haftenden Tröpfchen von ätherischem Öl zum Aufsteigen gebracht.

Nach Verlauf von ½ Stunde wird die Menge der alkoholischen Salzlösung festgestellt (die ölige Schicht der aromatischen Bestandteile enthält keinen Alkohol und darf daher nicht mitgemessen werden!); die Hälfte der alkoholischen Salzlösung läßt man langsam in einen Destillierkolben fließen und destilliert in eine geeignete Vorlage wie üblich.

Die abgeschiedenen ätherischen Öle können in Äther gelöst und zur weiteren Untersuchung verwendet werden.

Zur Verhütung des Schäumens der kochenden Flüssigkeiten beim Destillieren setzt man diesen etwas Tannin zu; bei etwaigem Stoßen leistet ein Zusatz von haselnußgroßen Marmor- oder Bimssteinstückchen oder von Platindraht gute Dienste. Wenn auch dies versagt, muß im Wasserdampfstrom destilliert werden. In letzterem Falle ist eine nochmalige, aber direkte Destillation (ohne Zuhilfenahme eines Dampfstromes) anzuraten, unerläßlich ist eine solche, wenn in das Destillat flüchtige Säuren mit übergegangen sind. Die flüchtige Säure ist vor Wiederholung der Destillation zu neutralisieren.

4. Bestimmung des Extraktes und der Asche.

Läßt ein niedriges spezifisches Gewicht auf einen nur geringen Extraktgehalt schließen, so werden 50 ccm Branntwein in einer flachen Platinschale langsam abgedampft, wobei wallendes Sieden zu vermeiden ist, und wie bei Wein 2½ Stunden im Dampftrockenschrank getrocknet.

Bei zuckerreichen Likören ist die anzuwendende Menge so zu bemessen, daß der Trockenrückstand nicht über 3 g in 100 ccm beträgt. Man nimmt daher bei sehr süßen Likören nur 5 g, bei weniger süßen ca. 10 g zur Extraktbestimmung und verfährt wie oben. Bei den Likören ist die für die direkte Extraktbestimmung zu verwendende Menge durch Wägen, nicht durch Abmessen zu bestimmen, und das Abdampfen darf anfangs nur langsam geschehen, um Verluste zu vermeiden.

Die direkte Methode der Extraktbestimmung hat den Nachteil, daß bei zuckerreichen Likören ein Trocknen des Extraktes bis zum gleichbleibenden Gewicht manchmal nur schwer und häufig gar nicht durchführbar ist; man tut daher besser, in diesem Falle den Extraktgehalt nach der indirekten Methode zu bestimmen. 50 ccm Likör werden mit 25 ccm destilliertem Wasser auf das $1\frac{1}{2}$ fache verdünnt, der Alkohol verdampft und mit destilliertem Wasser wieder auf 50 ccm gebracht, gut gemischt, das spezifische Gewicht festgestellt und aus der für Wein offiziell aufgestellten Tabelle[1]) das Extrakt gefunden.

Zur Bestimmung der Mineralbestandteile wird das Extrakt wie bei Wein verascht und die Asche nach bekannten Methoden auf die einzelnen Bestandteile, hauptsächlich giftige Metalle, untersucht.

5. Bestimmung der freien Säuren.

In den Branntweinen können alle schon im Rohmaterial vorhandenen oder erst bei der Gärung entstandenen flüchtigen Säuren enthalten sein. Neben Essigsäure treten Ameisensäure, Buttersäure, Caprinsäure, in einzelnen Fällen Blausäure und manchmal auch Kohlensäure auf. In betrügerischer Weise wird den Branntweinen mitunter Schwefelsäure oder Salzsäure zugesetzt, um das sogenannte Perlen hervorzubringen, oder um den Geschmack zu verbessern bzw. zu verschärfen. Die Salzsäure wird alsdann im Destillat mit Silbernitrat, die Schwefelsäure im Rückstand mit Chlorbaryum oder mit einigen Tropfen einer 0,01 proz. Methylviolettlösung nachgewiesen. Vgl. Nachweis freier Mineralsäuren im Essig, S. 218.

Bestimmung der Gesamtsäure. Vor der Bestimmung der Gesamtsäure ist der Branntwein zunächst mit Kalkwasser auf Kohlensäure zu prüfen und, wenn solche vorhanden, dieselbe durch Erhitzen bis zum Kochen, nötigenfalls durch Kochen am Rückflußkühler, zu entfernen. Von dem kohlensäurefreien Branntwein werden alsdann 50 ccm mit $^1/_{10}$ N.-Lauge titriert. Bei farblosen und schwach gefärbten Spirituosen dient Phenolphtalein als Indikator; da hierbei jedoch die Endreaktion manchmal unsicher ist, empfiehlt es sich, zu übertitrieren und mit zehnfach schwächerer Säure zurückzutitrieren. Bei dunkel gefärbten Spirituosen muß nach der Tüpfelmethode unter Anwendung von empfindlichem, violetten Lackmuspapier (Azolitminpapier) titriert werden. Alkoholreiche Spirituosen sind mit Wasser zu verdünnen und eine 50 ccm

[1]) Tafel zur Ermittelung des Zuckergehaltes wäßriger Zuckerlösungen aus der Dichte bei 15° C. Berlin, 1896. S. auch S. 278 ff.

ursprünglicher Flüssigkeit entsprechende Menge zu titrieren. Die Gesamtsäure wird als Essigsäure auf Gewichtsprozente berechnet. 1 ccm $^{1}/_{10}$ N.-Lauge = 0,006 g Essigsäure.

Bestimmung der verschiedenen Fettsäuren. Diese Bestimmungen sind auszuführen nach K. Windisch, Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt, Bd. VIII, S. 262 ff.

Die Blausäure kommt im Branntwein sowohl in freiem Zustande (Kirschwasser) als auch in gebundener Form (z. B. im Zwetschgenbranntwein) vor.

Zum Nachweis der freien Blausäure werden 10 ccm Branntwein mit $CaCO_3$ neutralisiert, filtriert, in einem Reagenzglas mit einigen Tropfen frisch bereiteter, höchstens schwach gelb gefärbter Guajaktinktur und 2 Tropfen stark verdünnter Kupfersulfatlösung versetzt und die Flüssigkeiten durch Schütteln des Glases rasch gemischt. Ist freie Blausäure vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit blau.

Die gebundene Blausäure wird nachgewiesen, indem man 10 ccm Branntwein mit Alkalilauge alkalisch macht und nach 5 Minuten Essigsäure bis zur ganz schwach sauren Reaktion zufügt; die nunmehr in freiem Zustande vorhandene Blausäure wird wie oben erkannt. Sind gleichzeitig freie und gebundene Blausäure vorhanden, so gibt der mit Alkalilauge behandelte Branntwein eine seinem Gehalt an gebundener Blausäure entsprechende intensivere Blaufärbung als die gleiche Menge des direkt mit Kupferguajaktinktur behandelten Branntweins. Beim Verdünnen des Branntweins mit Wasser tritt dieser Unterschied meistens noch deutlicher hervor.

Bestimmung der freien Blausäure: 200—500 ccm Branntwein werden mit einer abgemessenen, aber überschüssigen Menge einer schwachen, titrierten Silbernitratlösung (3,150 g Silbernitrat im L.; also 1 ccm = ½ mg Blausäure) versetzt, die Flüssigkeit wird zu einem bestimmten Volumen aufgefüllt, filtriert und im Filtrat das überschüssige Silber durch Titrieren mit einer verdünnten Rhodanammoniumlösung von bekanntem Gehalt unter Verwendung von Eisenalaun als Indikator bestimmt. Was beim Zurücktitrieren weniger an Silber gefunden wird, als vorher zugesetzt wurde, entspricht der Blausäure (vgl. die analoge Bestimmung von Chlor, Bd. I, S. 150; vgl. auch Bd. II, S. 2).

Bestimmung der gesamten Blausäure: 200—500 ccm Branntwein werden mit Ammoniak alkalisch gemacht, sofort mit überschüssiger Silbernitratlösung, wie oben, versetzt und sogleich mit verdünnter Salpetersäure schwach angesäuert. Die Mischung füllt man auf ein bestimmtes Volumen auf, filtriert und bestimmt im Filtrat das überschüssige Silber wie oben.

Der Unterschied zwischen der gesamten und der freien Blausäure entspricht der Menge der an Aldehyde (Benzaldehyd) gebundenen Blausäure.

Enthält ein Branntwein Extrakt oder Chlorverbindungen, so ist die Blausäure im Destillat zu bestimmen. Beim Destillieren ist die bei 10 angegebene Vorsichtsmaßregel zu beobachten.

6. Bestimmung des Zuckers.

Von den verschiedenen Zuckerarten ist der Rohrzucker wegen seiner Reinheit bei entsprechender Billigkeit zur Likörfabrikation der geeignetste und weitaus häufigste. Nur bei gleichzeitig alkohol- und zuckerreichen Likören kann seine Anwendung Schwierigkeiten bereiten, weil infolge des hohen Alkoholgehalts ein Auskrystallisieren von Zucker fast mit Sicherheit zu erwarten ist. Diesem Übelstand suchen jedoch die Fabrikanten dadurch zu begegnen, daß sie den Rohrzucker teilweise invertieren, indem sie einen Teil desselben mit Citronensäure oder Weinsäure kochen.

Stärkezucker, sogenannter Kapillärsirup, dürfte wegen seines Dextringehaltes, durch den leicht Trübungen in den Likören verursacht werden können, nur selten zur Verwendung kommen; dagegen kann durch Zusatz von Pflanzenextrakten sowohl Traubenzucker als auch Invertzucker in die Liköre gelangen.

Die quantitative Bestimmung des Zuckers wird bei den eigentlichen Branntweinen gewichtsanalytisch und zwar sowohl direkt als auch nach der Inversion ausgeführt; in den Likören kann der Zuckergehalt ebenfalls gewichtsanalytisch oder aber durch Polarisation ermittelt werden; bei Likören ist es üblich, den Zuckergehalt pro Liter, d. h. Gramm in 1000 ccm, anzugeben. Jeder Likör oder Branntwein ist zunächst darauf zu prüfen, ob er bloß Rohrzucker allein oder außerdem noch Invertzucker enthält; dies geschieht dadurch, daß man einige Kubikzentimeter des Likörs oder Branntweins in einem Reagenzglas mit etwas Wasser verdünnt, einige Tropfen Kupfersulfat und so viel Natronlauge hinzusetzt, daß eine klare, blaue Flüssigkeit entsteht. Bleibt diese beim Erwärmen unverändert, so ist bloß Rohrzucker vorhanden; tritt dagegen ein gelber oder roter Niederschlag von Kupferoxydul auf, so ist damit die Gegenwart anderer Zuckerarten erwiesen. Anstatt wie oben Kupfersulfat und Natronlauge anzuwenden, kann man sich selbstverständlich auch Fehlingscher Lösung (S. 17, 189 u. 236) zum Nachweis reduzierender Zuckerarten bedienen.

Von dem zu untersuchenden Branntwein stellt man sich 150 bis 200 ccm einer neutralen, alkoholfreien Lösung dar, welche möglichst annähernd (aber nicht über) 1 % Extrakt enthält, und benutzt hiervon je 25 ccm zur Zuckerbestimmung nach Meißl-Allihn (S. 190). — Hatte die qualitative Prüfung einen Gehalt an Rohrzucker ergeben, so werden 70 ccm obiger Lösung mit 10 ccm $^1/_5$ N.-Salzsäure 30 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt, die hierdurch invertierte Zuckerlösung nach dem Erkalten neutralisiert, zu 100 ccm aufgefüllt und je 25 ccm zur Bestimmung des Invertzuckers nach S. 17 ff. und 191 verwendet.

Die Zuckerbestimmung durch Polarisation wird nach der amtlichen Vorschrift vom 8. Juli 1889 (Zeitschr. f. anal. Chem. 28, 46; 1889) folgendermaßen ausgeführt. Liköre, welche beim Erwärmen mit alkalischer Kupferlösung keine Reaktion auf Invertzucker gegeben haben werden (nötigenfalls nach vorherigem Entfärben mit Blutkohle) direkt im

200 mm-Rohr, oder bei sehr hohem Zuckergehalt im 100 mm-Rohr polarisiert. Die Gegenwart von Alkohol ist hierbei von keinem störenden Einfluß. Die ätherischen Öle, welche in den Likören vorkommen, haben, obgleich sie drehend wirken, ihrer geringen Menge wegen keinen Einfluß auf die Zuckerbestimmung.

Die Anzahl Gramme Rohrzucker R im Liter findet man, wenn A die auf 200 mm bezogene Ablenkung bedeutet, aus der Gleichung

$$R = 2{,}6048 \,.\, A \quad \text{(vgl. jedoch S. 4).}$$

Ist der Likör invertzuckerhaltig, so muß vor allem der Alkohol entfernt werden, da dieser die Drehung der genannten Zuckerart nicht unerheblich ändert. Man mißt ein bestimm es Volumen (am besten 50 ccm) Likör mit der Pipette in eine Porzellanschale ab und verdampft auf dem Wasserbade nahezu die Hälfte der Flüssigkeit. Im Falle der Likör sauer reagieren sollte, wird er vor dem Erwärmen mit einigen Tropfen Ammoniak neutralisiert. Den Abdampfrückstand in der Schale spült man in einen 100-ccm-Kolben und füllt mit Wasser zur Marke auf. Die eine Hälfte der Flüssigkeit wird dann direkt polarisiert, die andere nach der Inversion mit Salzsäure. Zum Zwecke des Invertierens werden genau 50 ccm Zuckerlösung mit 4 ccm konz. Salzsäure versetzt, das Gefäß wird unter öfterem Umschwenken 5 Minuten lang im Wasserbad auf 67—70° C erhitzt, hierauf rasch abgekühlt, neutralisiert und bei 15° C auf 100 ccm gebracht. Beide Lösungen müssen nötigenfalls mit Blutkohle entfärbt werden.

Bezeichnet:

A die Ablenkung der nicht invertierten Lösung,
B die Ablenkung der invertierten Lösung,
beide bezogen auf 200 mm Rohrlänge,
V die zur Analyse angewandte Anzahl Kubikzentimeter Likör,
t die Temperatur der invertierten Lösung bei der Polarisation,

so berechnet sich die Anzahl Gramme Rohrzucker R, welche in 1 L. des Likörs enthalten sind, durch die Formel

$$R = \frac{26{,}048\,(A - B)}{(142{,}4 - \tfrac{1}{2}t)\,V},$$

wobei in den Fällen, wo die ursprüngliche Lösung rechtsdrehend +, die invertierte linksdrehend — ist, die Differenz A — B in die Summe A + B übergeht.

Hält man die Temperatur t auf 20° C, so wird

$$R = 196{,}35\,\frac{A + B}{V}.$$

Bei stark invertzuckerhaltigen Likören ist zum Zweck steueramtlicher Berechnungen nur die Ablenkung B der invertierten Lösung zugrunde zu legen.

Die zu 1 L. Likör verwandte Anzahl Gramme Zucker r findet man dann aus der Formel

$$r = \frac{26{,}048 \times B}{(42{,}4 - {}^1/_2\, t)},$$

und für $t = 20^0$ C:

$$r = 797{,}55 \frac{B}{V}.$$

Dextrin kann wie bei Honig entweder durch das Gärverfahren oder nach der Methode von J. König und W. Karsch bestimmt werden. Vgl. auch die Arbeiten von E. Beckmann über Nachweis von Stärkesirup und Dextrin im Honig. (Zeitschr. f. anal. Chem. 35, 263; 1896. Vgl. auch oben S. 168 und 173.)

7. Bestimmung des Glycerins.

Die Bestimmung des Glycerins in Likören wird nach dem Entgeisten wie bei Wein mit mehr als 2 g Zucker in 100 ccm ausgeführt (vgl. S. 233).

8. Nachweis und Bestimmung künstlicher Süßstoffe.

Künstliche Süßstoffe, wie Saccharin, Dulcin, Glucin werden wie bei Wein oder Bier nachgewiesen und bestimmt.

9. Bestimmung des Fuselöls[1]).

Die Bestimmung des Fuselöls geschieht nach dem von Röse aufgestellten und von Stutzer und Reitmaier, Eugen Sell und W. Fresenius modifizierten Verfahren der Abscheidung des Fuselöls aus Branntwein durch Ausschütteln desselben mit Chloroform. Das letztere besitzt die Eigenschaft, die höher siedenden Homologen des Äthylalkohols aus wäßriger Lösung viel leichter aufzunehmen als diesen selbst.

Wenn man z. B. einerseits reinen Alkohol und anderseits Alkohol, dem etwas Amylalkohol zugesetzt ist, mit Wasser auf das gleiche spezifische Gewicht verdünnt und gleiche Mengen dieser Lösungen mit je gleichviel Chloroform bei derselben Temperatur ausschüttelt, so zeigt das Chloroform bei der amylalkoholhaltigen Lösung eine erheblich größere Volumvermehrung als beim reinen Alkohol. Auf dieses Verhalten des Chloroforms gründete Röse sein Verfahren zur Bestimmung des Fuselöls.

Zunächst stellte er das Sättigungsverhältnis des Chloroforms für reinen 50 proz. Alkohol fest; sodann ermittelte er in systematischer Reihenfolge und unter den gleichen Verhältnissen für steigenden Gehalt an Amylalkohol die entsprechende Zunahme des Chloroforms, immer bezogen auf die Konzentration 50 Volumprozent.

---

[1]) Der Bundesrat hat in seiner Sitzung vom 4. Juli 1894 beschlossen, daß an Stelle der amtlichen Bezeichnung „Fuselöl" in allen amtlichen Fällen zu setzen ist: „Nebenerzeugnisse der Gärung und Destillation".

Da die meisten Trinkbranntweine weniger als 50, meistens aber über 30 Volumprozent Alkohol enthalten, so mußte man fast immer, um nach Röse einen 50 proz. Alkohol zu erhalten, dem Branntwein starken Alkohol zusetzen; da dies unbequemer ist als eine Verdünnung mit Wasser, so empfehlen Stutzer und Reitmaier, anstatt mit Lösungen von 50 Volumprozent mit solchen von 30 Volumprozent zu arbeiten. Für diese Konzentration wurden von den vorgenannten Autoren sowie im Kaiserl. Gesundheitsamt auf Grund eingehender und umfassender Untersuchungen genaue Tabellen über die Sättigungsverhältnisse des Chloroforms gegenüber reinem Alkohol, sowie für Gemische von Äthyl- und Amylalkohol aufgestellt, welche jetzt allgemein als Grundlage für die Fuselbestimmung angenommen sind.

Der von Röse angegebene Schüttelapparat wurde von H. Herzfeld in der Art modifiziert, daß eine genaue Ablesung des Chloroforms ermöglicht wird. Der Apparat besteht aus 3 Teilen. Der untere, für die Aufnahme des Chloroforms bestimmte Teil ist ein an seinem Boden halbkugelig zugeschmolzener Zylinder, welcher sich nach oben in eine graduierte Röhre verjüngt und bis zu deren unterstem Teilstrich genau 20 ccm faßt. Die graduierte Röhre ist so bemessen, daß sie vom untersten Teilstrich an reichlich 6 ccm aufnehmen kann und bei einer Einteilung in $^1/_{20}$ ccm die einzelnen Teilstriche mindestens 1,4 mm voneinander entfernt sind, so daß ein Volum von 0,01 ccm noch hinlänglich genau abgelesen werden kann. Der birnförmige Ansatz am oberen Ende der Röhre hat einen Inhalt von 150—180 ccm und kann am Halse mit einem Glas- oder Korkstopfen verschlossen werden. Vor der Benutzung ist der Apparat jedesmal mit heißer, konzentrierter Schwefelsäure (welche ca. 1 Stunde im Apparat bleibt) zu reinigen; sodann wird er mit Wasser, starkem Alkohol und zuletzt mit trockenem Äther ausgespült. Zur Entfernung des zurückbleibenden Äthers wird der Apparat erwärmt und mittels eines feinen, auf den Boden des Apparates reichenden Glasrohres Luft durch den Apparat geblasen.

Jeder Branntwein, der auf seinen Gehalt an Fuselöl geprüft werden soll, muß vor allem unter Zusatz von Alkalilauge destilliert werden. Zu diesem Zwecke gibt man zu 100 ccm Branntwein einige Tropfen Natronlauge und destilliert 80 ccm über; das Destillat füllt man auf 100 ccm auf und verwendet dieses zur Fuselbestimmung. Diese Destillation ist bei allen, auch bei ganz farblosen Branntweinen unumgänglich notwendig, wenn man eine sichere Gewähr für die Abwesenheit aller die Untersuchung störenden oder die Richtigkeit des Untersuchungsresultats beeinträchtigenden Körper, wie Kohlensäure, harzartige Bestandteile, Extraktstoffe des Holzes, Farbstoffe usw., haben will.

Die ätherischen Öle, von denen ein 30 proz. Alkohol nach E. Sell überhaupt nicht mehr als 0,045 g in 100 ccm gelöst enthalten kann, sind auf die Fuselbestimmung nur von geringem Einfluß, und dieser wird durch die Destillation mit Natronlauge, wenn auch nicht ganz aufgehoben, so doch in den weitaus meisten Fällen auf ein zu vernachlässigendes Minimum herabgedrückt.

Bestimmung des spezifischen Gewichts bzw. des Alkoholgehalts des Branntweins. Nachdem der zu untersuchende Branntwein unter Zusatz von Natronlauge destilliert ist, muß zunächst das spezifische Gewicht dieses Destillats ermittelt werden. Diese Bestimmung muß mit der größten Genauigkeit geschehen, und es sind hierzu nur ganz genaue Pyknometer von 50 ccm Inhalt zu verwenden. (Die Mohr-Westphalsche Wage oder Alkoholometer sind nicht genügend zuverlässig.) Nach den amtlichen Vorschriften des Bundesrats vom 17. Juli 1895 ist folgendermaßen zu verfahren.

Das Pyknometer wird in reinem und trockenem Zustande gewogen, nachdem es ½ Stunde im Wagekasten gestanden hat. Dann wird es bis über die Marke mit (durch Auskochen von Luft und Kohlensäure befreitem) destilliertem Wasser gefüllt und eine Stunde lang in ein Wasserbad von 15° C gestellt. Nach einstündigem Stehen im Wasserbad wird das Pyknometer herausgenommen und sofort in bekannter Weise die Oberfläche des Wassers auf die Marke eingestellt, der leere Teil des Pyknometerhalses mit einem Stäbchen aus Filtrierpapier ausgetrocknet, der Glasstopfen aufgesetzt, das Pyknometer äußerlich vollkommen abgetrocknet, in den Wagekasten gestellt und nach ½ Stunde gewogen. Die Bestimmung des Wasserinhalts ist 3 mal auszuführen und aus den 3 Wägungen das Mittel zu nehmen. Nach längerem Gebrauch ist das Pyknometer, wie oben angegeben, nachzuprüfen. Bei der Bestimmung des spezifischen Gewichts des Branntweins ist genau so zu verfahren wie bei der Bestimmung des Wasserinhalts; besonders ist darauf zu achten, daß die Einstellung der Flüssigkeitsoberfläche stets in derselben Weise geschieht. (Ebenso ist mit peinlicher Sorgfalt darauf zu achten, daß alle Luft- oder Gasbläschen aus dem gefüllten Pyknometer entfernt werden.)

Den dem spezifischen Gewicht entsprechenden Alkoholgehalt des Branntweins in Gewichtsprozenten entnimmt man der Alkoholtafel von K. Windisch (vgl. im Abschnitt „Wein" S. 277 f.).

Verdünnung des Branntweins auf einen Alkoholgehalt von 24,7 Gewichtsprozent (= 30 Volumprozent). 100 ccm des Branntweins, dessen Alkoholgehalt bestimmt wurde, werden bei 15° C in einem geeichten Meßkölbchen abgemessen und in eine Flasche von etwa 400 ccm Inhalt gegossen. Die Tafel Nr. II (S. 204—206) gibt an, wieviel ccm destilliertes Wasser von 15° C zu 100 ccm Branntwein von dem vorher bestimmten Alkoholgehalt zugefügt werden müssen, um einen verdünnten Branntwein von annähernd 24,7 Gewichtsprozent Alkohol zu erhalten. Man läßt die aus der Tafel II sich ergebende Menge Wasser von 15° C aus einer genau geeichten Bürette zu dem Branntwein fließen, mischt die Flüssigkeit gut durch und bestimmt bei 15° C das spezifische Gewicht. Ist der Alkoholgehalt des verdünnten Branntweins höher als 24,7 Gewichtsprozent, so setzt man noch eine nach Maßgabe der Tabelle II berechnete Menge Wasser von 15° C zu; ist der Alkoholgehalt des verdünnten Branntweins niedriger als 24,7 Gewichtsprozent, so entnimmt man aus der Tab. I die Anzahl der ccm absoluten Alkohols von 15° C,

die auf 100 ccm des verdünnten Branntweins zuzusetzen sind. Das Abmessen des zuzusetzenden absoluten Alkohols geschieht mit einer Pipette oder Bürette, die in Fünfzigstel- oder Hundertstel-Kubikzentimeter eingeteilt ist.

Tab. I

(zur Fuselölbestimmung).

Bereitung des Branntweins von 24,7 Gewichtsprozent (= 30 Volumprozent) aus niedrigerprozentigem mittels Zusatzes von absolutem Alkohol bei 15° C.

Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsproz.	Sind hinzuzusetzen: absolut. Alkohol ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsproz.	Sind hinzuzusetzen: absolut. Alkohol ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsproz.	Sind hinzuzusetzen: absolut. Alkohol ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsproz.	Sind hinzuzusetzen: absolut. Alkohol ccm
22,50	3,52	23,05	2,63	23,60	1,74	24,15	0,85
22,55	3,44	23,10	2,55	23,65	1,66	24,20	0,77
22,60	3,36	23,15	2,47	23,70	1,58	24,25	0,69
22,65	3,28	23,20	2,39	23,75	1,50	24,30	0,61
22,70	3,20	23,25	2,31	23,80	1,42	24,35	0,53
22,75	3,11	23,30	2,23	23,85	1,34	24,40	0,45
22,80	3,04	23,35	2,15	23,90	1,26	24,45	0,37
22,85	2,96	23,40	2,07	23,95	1,18	24,50	0,29
22,90	2,88	23,45	1,98	24,00	1,09	24,55	0,21
22,95	2,79	23,50	1,90	24,05	1,01	24,60	0,12
23,00	2,71	23,55	1,82	24,10	0,93	24,65	0,04

Beträgt der Alkoholgehalt des verdünnten Branntweins nicht weniger als 24,6 und nicht mehr als 24,8 Gewichtsprozent, so wird er durch den berechneten Wasser- bzw. Alkoholzusatz hinreichend genau auf 24,7 Gewichtsprozent gebracht; von einer nochmaligen Alkoholbestimmung kann in diesem Falle abgesehen werden. Wird dagegen der Alkoholgehalt des verdünnten Branntweins kleiner als 24,6 oder größer als 24,8 Gewichtsprozent gefunden, so muß der Alkoholgehalt nach Zugabe der berechneten Menge Wasser bzw. Alkohol nochmals bestimmt werden, um festzustellen, ob er nunmehr hinreichend genau 24,7 Gewichtsprozent ist. Ein hierbei sich ergebender Unterschied muß durch einen dritten Zusatz von Wasser bzw. Alkohol nach Maßgabe der Tafeln II bzw. I ausgeglichen werden.

Ausschütteln des verdünnten Branntweins von 24,7 Gewichtsprozent Alkohol mit Chloroform. Zwei genau geeichte Schüttelapparate werden in zwei geräumige, mit Wasser gefüllte Zylinder gesenkt und das Wasser auf die Temperatur 15° C gebracht. Sodann gießt man unter Anwendung eines Trichters, dessen in eine Spitze auslaufende Röhre bis zu dem Boden der Schüttelapparate reicht, in jeden der beiden Schüttelapparate etwa 20 ccm Chloroform von 15° C und stellt die Oberfläche des Chloroforms genau auf den untersten, die Zahl 20 tragenden Teilstrich ein; einen etwaigen Überschuß an Chloroform nimmt man mit einer langen, in eine Spitze auslaufenden Glasröhre mit der Vorsicht aus den Apparaten, daß die Wände derselben nicht von Chloroform

Tab. II.

Verdünnung von höherprozentigem Branntwein auf 24,7 Ge-

Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsprozent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsprozent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsprozent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsprozent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsprozent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsprozent	Sind zuzusetzen Wasser ccm
24,7	0,1	29,2	17,6	33,7	34,8	38,2	51,7	42,7	68,2	47,2	84,4
24,8	0,5	29,3	18,0	33,8	35,2	38,3	52,1	42,8	68,6	47,3	84,8
24,9	0,9	29,4	18,3	33,9	35,5	38,4	52,4	42,9	69,0	47,4	85,1
25,0	1,3	29,5	18,7	34,0	35,9	38,5	52,8	43,0	69,3	47,5	85,5
25,1	1,7	29,6	19,1	34,1	36,3	38,6	53,2	43,1	69,7	47,6	85,8
25,2	2,0	29,7	19,5	34,2	36,7	38,7	53,5	43,2	70,0	47,7	86,2
25,3	2,4	29,8	19,9	34,3	37,1	38,8	53,9	43,3	70,4	47,8	86,5
25,4	2,8	29,9	20,3	34,4	37,4	38,9	54,3	43,4	70,8	47,9	86,9
25,5	3,2	30,0	20,7	34,5	37,8	39,0	54,7	43,5	71,1	48,0	87,2
25,6	3,6	30,1	21,0	34,6	38,2	39,1	55,0	43,6	71,5	48,1	87,6
25,7	4,0	30,2	21,4	34,7	38,6	39,2	55,4	43,7	71,9	48,2	87,9
25,8	4,4	30,3	21,8	34,8	39,0	39,3	55,7	43,8	72,3	48,3	88,3
25,9	4,8	30,4	22,2	34,9	39,3	39,4	56,1	43,9	72,6	48,4	88,7
26,0	5,2	30,5	22,6	35,0	39,7	39,5	56,5	44,0	72,9	48,5	89,0
26,1	5,6	30,6	23,0	35,1	40,1	39,6	56,9	44,1	73,3	48,6	89,4
26,2	5,9	30,7	23,3	35,2	40,5	39,7	57,2	44,2	73,7	48,7	89,7
26,3	6,3	30,8	23,7	35,3	40,8	39,8	57,6	44,3	74,0	48,8	90,1
26,4	6,7	30,9	24,1	35,4	41,2	39,9	58,0	44,4	74,4	48,9	90,4
26,5	7,1	31,0	24,5	35,5	41,6	40,0	58,4	44,5	74,7	49,0	90,8
26,6	7,5	31,1	24,9	35,6	42,0	40,1	58,7	44,6	75,1	49,1	91,1
26,7	7,9	31,2	25,3	35,7	42,3	40,2	59,1	44,7	75,5	49,2	91,5
26,8	8,3	31,3	25,6	35,8	42,7	40,3	59,5	44,8	75,8	49,3	91,8
26,9	8,7	31,4	26,0	35,9	43,1	40,4	59,8	44,9	76,2	49,4	92,2
27,0	9,1	31,5	26,4	36,0	43,5	40,5	60,2	45,0	76,5	49,5	92,5
27,1	9,4	31,6	26,8	36,1	43,8	40,6	60,6	45,1	76,9	49,6	92,9
27,2	9,8	31,7	27,2	36,2	44,2	40,7	60,9	45,2	77,3	49,7	93,2
27,3	10,2	31,8	27,6	36,3	44,6	40,8	61,3	45,3	77,6	49,8	93,6
27,4	10,6	31,9	27,9	36,4	45,0	40,9	61,7	45,4	78,0	49,9	93,9
27,5	11,0	32,0	28,3	36,5	45,3	41,0	62,0	45,5	78,3	50,0	94,3
27,6	11,4	32,1	28,7	36,6	45,7	41,1	62,4	45,6	78,7	50,1	94,6
27,7	11,8	32,2	29,1	36,7	46,1	41,2	62,8	45,7	79,1	50,2	95,0
27,8	12,2	32,3	29,5	36,8	46,5	41,3	63,1	45,8	79,4	50,3	95,3
27,9	12,6	32,4	29,8	36,9	46,8	41,4	63,5	45,9	79,8	50,4	95,7
28,0	12,9	32,5	30,2	37,0	47,2	41,5	63,9	46,0	80,1	50,5	96,0
28,1	13,3	32,6	30,6	37,1	47,6	41,6	64,2	46,1	80,5	50,6	96,4
28,2	13,7	32,7	31,0	37,2	48,0	41,7	64,6	46,2	80,8	50,7	96,7
28,3	14,1	32,8	31,4	37,3	48,3	41,8	65,0	46,3	81,2	50,8	97,1
28,4	14,5	32,9	31,7	37,4	48,7	41,9	65,3	46,4	81,6	50,9	97,4
28,5	14,9	33,0	32,1	37,5	49,1	42,0	65,7	46,5	81,9	51,0	97,8
28,6	15,3	33,1	32,5	37,6	49,5	42,1	66,1	46,6	82,3	51,1	98,1
28,7	15,6	33,2	32,9	37,7	49,8	42,2	66,4	46,7	82,6	51,2	98,5
28,8	16,0	33,3	33,3	37,8	50,2	42,3	66,8	46,8	83,0	51,3	98,8
28,9	16,4	33,4	33,7	37,9	50,6	42,4	67,1	46,9	83,3	51,4	99,1
29,0	16,8	33,5	34,0	38,0	51,0	42,5	67,5	47,0	83,7	51,5	99,5
29,1	17,2	33,6	34,4	38,1	51,4	42,6	67,9	47,1	84,1	51,6	99,8

Tab. II.

wichtsprozent (= 30 Volumprozent) mittels Wassers bei 15° C.

Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsprozent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsprozent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsprozent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsprozent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsprozent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsprozent	Sind zuzusetzen Wasser ccm
51,7	100,2	56,2	115,6	60,7	130,6	65,2	145,2	69,7	159,3	74,2	173,1
51,8	100,5	56,3	115,9	60,8	130,9	65,3	145,5	69,8	159,7	74,3	13,47
51,9	100,9	56,4	116,2	60,9	131,2	65,4	145,8	69,9	160,0	74,4	173,7
52,0	101,2	56,5	116,6	61,0	131,5	65,5	146,1	70,0	160,3	74,5	174,0
52,1	101,6	56,6	116,9	61,1	131,9	65,6	146,4	70,1	160,6	74,6	174,3
52,2	101,9	56,7	117,3	61,2	132,2	65,7	146,8	70,2	160,9	74,7	174,6
52,3	102,3	56,8	117,6	61,3	132,5	65,8	147,1	70,3	161,2	74,8	174,9
52,4	102,6	56,9	117,9	61,4	132,9	65,9	147,4	70,4	161,5	74,9	175,2
52,5	102,9	57,0	118,3	61,5	133,2	66,0	147,7	70,5	161,8	75,0	175,5
52,6	103,3	57,1	118,6	61,6	133,5	66,1	148,0	70,6	162,1	75,1	175,8
52,7	103,6	57,2	118,9	61,7	133,8	66,2	148,3	70,7	162,4	75,2	176,1
52,8	104,0	57,3	119,3	61,8	134,2	66,3	148,7	70,8	162,8	75,3	176,4
52,9	104,3	57,4	119,6	61,9	134,5	66,4	149,0	70,9	163,1	75,4	176,7
53,0	104,7	57,5	119,9	62,0	134,8	66,5	149,3	71,0	163,4	75,5	177,0
53,1	105,0	57,6	120,3	62,1	135,2	66,6	149,6	71,1	163,7	75,6	177,3
53,2	105,3	57,7	120,6	62,2	135,5	66,7	149,9	71,2	164,0	75,7	177,6
53,3	105,7	57,8	120,9	62,3	135,8	66,8	150,2	71,3	164,3	75,8	177,9
53,4	106,0	57,9	121,3	62,4	136,1	66,9	150,6	71,4	164,6	75,9	178,2
53,5	106,4	58,0	121,6	62,5	136,5	67,0	150,9	71,5	164,9	76,0	178,5
53,6	106,7	58,1	122,0	62,6	136,8	67,1	151,2	71,6	165,2	76,1	178,8
53,7	107,1	58,2	122,3	62,7	137,1	67,2	151,5	71,7	165,5	76,2	179,1
53,8	107,4	58,3	122,6	62,8	137,4	67,3	151,8	71,8	165,8	76,3	179,4
53,9	107,7	58,4	123,0	62,9	137,8	67,4	152,1	71,9	166,1	76,4	179,7
54,0	108,1	58,5	123,3	63,0	138,1	67,5	152,5	72,0	166,4	76,5	180,0
54,1	108,4	58,6	123,6	63,1	138,4	67,6	152,8	72,1	166,7	76,6	180,3
54,2	108,8	58,7	124,0	63,2	138,7	67,7	153,1	72,2	167,0	76,7	180,6
54,3	109,1	58,8	124,3	63,3	139,0	67,8	153,4	72,3	167,4	76,8	180,9
54,4	109,5	58,9	124,6	63,4	139,4	67,9	153,7	72,4	167,7	76,9	181,2
54,5	109,8	59,0	124,9	63,5	139,7	68,0	154,0	72,5	168,0	77,0	181,5
54,6	110,1	59,1	125,3	63,6	140,0	68,1	154,4	72,6	168,3	77,1	181,8
54,7	110,5	59,2	125,6	63,7	140,3	68,2	154,7	72,7	168,6	77,2	182,1
54,8	110,8	59,3	125,9	63,8	140,7	68,3	155,0	72,8	168,9	77,3	182,4
54,9	111,2	59,4	126,3	63,9	141,0	68,4	155,3	72,9	169,2	77,4	182,6
55,0	111,5	59,5	126,6	64,0	141,3	68,5	155,6	73,0	169,5	77,5	182,9
55,1	111,8	59,6	126,9	64,1	141,6	68,6	155,9	73,1	169,8	77,6	183,2
55,2	112,2	59,7	127,3	64,2	142,0	68,7	156,2	73,2	170,1	77,7	183,5
55,3	112,5	59,8	127,6	64,3	142,3	68,8	156,5	73,3	170,4	77,8	183,8
55,4	112,9	59,9	127,9	64,4	142,6	68,9	156,9	73,4	170,7	77,9	184,1
55,5	113,2	60,0	128,3	64,5	142,9	69,0	157,2	73,5	171,0	78,0	184,4
55,6	113,5	60,1	128,6	64,6	143,2	69,1	157,5	73,6	171,3	78,1	184,7
55,7	113,9	60,2	128,9	64,7	143,6	69,2	157,8	73,7	171,6	78,2	185,0
55,8	114,2	60,3	129,2	64,8	143,9	69,3	158,1	73,8	171,9	78,3	185,3
55,9	114,6	60,4	129,6	64,9	144,2	69,4	158,4	73,9	172,2	78,4	185,6
56,0	114,9	60,5	129,9	65,0	144,5	69,5	158,7	74,0	172,5	78,5	185,9
56,1	115,2	60,6	130,2	65,1	144,8	69,6	159,0	74,1	172,8	78,6	186,2

Tabelle II. (Fortsetzung.)

Verdünnung von höherprozentigem Branntwein auf 24,7 Gewichtsprozent (= 30 Volumprozent) mittels Wassers bei 15° C.

Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsprozent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsprozent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsprozent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsprozent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsprozent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsprozent	Sind zuzusetzen Wasser ccm
78,7	186,5	82,3	196,8	85,9	206,8	89,5	216,6	93,1	225,9	96,6	234,5
78,8	186,7	82,4	197,1	86,0	207,1	89,6	216,8	93,2	226,1	96,7	234,7
78,9	187,0	82,5	197,4	86,1	207,4	89,7	217,1	93,3	226,4	96,8	235,0
79,0	187,3	82,6	197,7	86,2	207,7	89,8	217,3	93,4	226,6	96,9	235,2
79,1	187,6	82,7	197,9	86,3	207,9	89,9	217,6	93,5	226,9	97,0	235,5
79,2	187,9	82,8	198,2	86,4	208,2	90,0	217,9	93,6	227,1	97,1	235,7
79,3	188,2	82,9	198,5	86,5	208,5	90,1	218,1	93,7	227,4	97,2	235,9
79,4	188,5	83,0	198,8	86,6	208,8	90,2	218,4	93,8	227,6	97,3	236,2
79,5	188,8	83,1	199,1	86,7	209,0	90,3	218,7	93,9	227,9	97,4	236,4
79,6	189,1	83,2	199,4	86,8	209,3	90,4	218,9	94,0	228,1	97,5	236,6
79,7	189,4	83,3	199,6	86,9	209,6	90,5	219,2	94,1	228,4	97,6	236,9
79,8	189,6	83,4	199,9	87,0	209,9	90,6	219,4	94,2	228,6	97,7	237,1
79,9	189,9	83,5	200,2	87,1	210,1	90,7	219,7	94,3	228,9	97,8	237,3
80,0	190,2	83,6	200,5	87,2	210,4	90,8	220,0	94,4	229,1	97,9	237,6
80,1	190,5	83,7	200,8	87,3	210,7	90,9	220,2	94,5	239,4	98,0	237,8
80,2	190,8	83,8	201,0	87,4	210,9	91,0	220,5	94,6	229,6	98,1	238,1
80,3	191,1	83,9	201,3	87,5	211,2	91,1	220,7	94,7	229,9	98,2	238,3
80,4	191,4	84,0	201,6	87,6	211,5	91,2	221,0	94,8	230,1	98,3	238,5
80,5	191,7	84,1	201,9	87,7	211,7	91,3	221,3	94,9	230,4	98,4	238,8
80,6	192,0	84,2	202,1	87,8	212,0	91,4	221,5	95,0	230,6	98,5	239,0
80,7	192,2	84,3	202,4	87,9	212,3	91,5	221,8	95,1	230,9	98,6	239,2
80,8	192,5	84,4	202,7	88,0	212,6	91,6	222,0	95,2	231,1	98,7	239,5
80,9	192,8	84,5	203,0	88,1	212,8	91,7	222,3	95,3	231,3	98,8	239,7
81,0	193,1	84,6	203,3	88,2	213,1	91,8	222,5	95,4	231,6	98,9	239,9
81,1	193,4	84,7	203,5	88,3	213,4	91,9	222,8	95,5	231,9	99,0	240,1
81,2	193,7	84,8	203,8	88,4	213,6	92,0	223,1	95,6	232,1	99,1	240,4
81,3	194,0	84,9	204,1	88,5	213,9	92,1	223,3	95,7	232,3	99,2	240,6
81,4	194,3	85,0	204,4	88,6	214,2	92,2	223,6	95,8	232,6	99,3	240,8
81,5	194,5	85,1	204,6	88,7	214,4	92,3	223,8	95,9	232,8	99,4	241,1
81,6	194,8	85,2	204,9	88,8	214,7	92,4	224,1	96,0	233,1	99,5	241,3
81,7	195,1	85,3	205,2	88,9	215,0	92,5	224,3	96,1	233,3	99,6	241,5
81,8	195,4	85,4	205,5	89,0	215,2	92,6	224,6	96,2	233,5	99,7	241,8
81,9	195,7	85,5	205,7	89,1	215,5	92,7	224,9	96,3	233,8	99,8	242,0
82,0	196,0	85,6	206,0	89,2	215,8	92,8	225,1	96,4	234,0	99,9	242,2
82,1	196,2	85,7	206,3	89,3	216,0	92,9	225,4	96,5	234,3	100,0	242,4
82,2	196,5	85,8	206,6	89,4	216,3	93,0	225,6				

benetzt werden. In jeden Apparat gibt man 100 ccm des auf einen Alkoholgehalt von 24,7 Gewichtsprozent und auf eine Temperatur von 15° C gebrachten Branntweins und läßt je 1 ccm verdünnte Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,286 bei 15° C zufließen. Man verstopft die Apparate und läßt sie zum Ausgleich der Temperatur etwa 1/4 Stunde in dem Kühlwasser von 15° C schwimmen. Dann nimmt

man einen gut verstopften Apparat aus dem Kühlwasser heraus, trocknet ihn äußerlich rasch ab, läßt durch Stürzen des Apparats den ganzen Inhalt in den weiten Teil des Apparates fließen, schüttelt das Flüssigkeitsgemenge ca. 150mal kräftig durch und senkt den Apparat wieder in das Kühlwasser von 15° C; genau ebenso verfährt man mit allen anderen Apparaten. Zur Ersparnis an Zeit und zur Erhöhung der Sicherheit ist es sehr zu empfehlen, eine größere Anzahl von Apparaten zugleich mit einer maschinellen Einrichtung, wie sie in der Zeitschr. f. angew. Chem. 6, 132; 1893 beschrieben ist, zu schütteln. Das Chloroform sinkt rasch zu Boden; kleine in der Flüssigkeit schwebende Chloroformtröpfchen bringt man durch Neigen und Quirlen der Apparate zum Niedersinken. Temperaturschwankungen im Kühlwasser sind sorgfältig zu vermeiden. Wenn das Chloroform sich vollständig gesammelt hat, wird sein Volumen, d. h. der Stand des Chloroforms in der eingeteilten Röhre, abgelesen.

Berechnung der Menge des in dem Branntwein enthaltenen Fuselöls. Zur Berechnung des Gehalts der Branntweine an Fuselöl muß die Volumenvermehrung bekannt sein, welche das Chloroform beim Schütteln mit vollkommen reinem Weingeist von 24,7 Gewichtsprozent Alkohol erfährt. Man bestimmt diese in der Weise, daß man sich aus dem reinsten Erzeugnisse der Branntweinrektifikation, dem sogenannten neutralen Weinsprit, einen vollkommen fuselfreien Alkohol herstellt, indem man eine genügende Menge desselben unter Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge destilliert, die zuerst übergehenden 20 % und die zuletzt übergehenden 60 % unberücksichtigt läßt und die mittlere Fraktion einer nochmaligen langsamen Destillation unterwirft, unter Ausscheidung des zuerst und zuletzt übergehenden Produkts. Das so gewonnene, fuselfreie Destillat wird nach den vorstehenden Vorschriften auf 24,7 Gewichtsprozent verdünnt und das Volumen des Chloroforms nach dem Schütteln festgestellt. Wegen der grundsätzlichen Bedeutung dieses Versuchs mit reinstem Branntwein ist der Alkoholgehalt mit größter Genauigkeit auf 24,7 Gewichtsprozent zu bringen und die Ermittelung des Chloroformvolumens für jeden Schüttelapparat drei- bis fünfmal zu wiederholen.

Dieser Versuch mit reinem Branntwein muß für jedes neue Chloroform und jeden neuen Apparat wieder angestellt werden: solange dasselbe Chloroform und dieselben Apparate in Anwendung kommen, ist nur eine Versuchsreihe nötig. Man mache daher den Versuch mit einem Chloroform, von dem eine größere Menge zur Verfügung steht. Das Chloroform ist vor Licht geschützt, am besten in Flaschen aus braunem Glase aufzubewahren.

Ist das Chloroformvolumen nach dem Ausschütteln des zu untersuchenden Branntweins gleich a ccm, ferner das Chloroformvolumen nach dem Ausschütteln des reinsten Weinsprits gleich b ccm, so ziehe man b von a ab. Je nachdem a—b kleiner oder größer ist als 0,9 ccm, enthält der Branntwein weniger oder mehr als 2 Gewichtsprozent Fuselöl auf 100 Gewichtsteile wasserfreien Alkohol. Die Zahl der Gewichts-

prozente an Fuselöl bis zu 5 % erhält man durch Multiplikation der Differenz a—b mit 2,22. Die Untersuchung gewöhnlicher Branntweine auf ihren Fuselgehalt macht nach der im vorstehenden beschriebenen Methode keine Schwierigkeiten, dagegen ist bei der Prüfung sehr fuselarmer Sprite eine besondere Anreicherung des Fuselöls nötig. Diese erreicht man nach A. Stutzer und R. Maul (Zeitschr. f. anal. Chem. **35**, 159; 1896), indem man 1000 ccm Sprit und 100 g trockene Pottasche in einen großen Kolben bringt, die Pottasche einige Stunden einwirken läßt und dann im Salzbad $^3/_4$ L. abdestilliert. Hierauf wird die Vorlage gewechselt und der Alkohol vollends abdestilliert. Zu der Pottasche gibt man nach dem Erkalten $^1/_4$ L. Wasser, destilliert im Paraffinbad 100 ccm ab, vereinigt die beiden letzten Destillate, füllt auf 500 ccm auf und bringt das Gemisch, das alles Fuselöl enthält, auf einen Alkoholgehalt von 24,7 Gewichtsprozent. Zur Untersuchung dieser trotz der Anreicherung des Fuselöls immer noch fuselarmen Flüssigkeiten ist die Anwendung empfindlicherer Schüttelapparate als der beschriebenen zu empfehlen. A. Stutzer gibt zu diesem Zweck dem Schüttelapparat eine Form und Größe, daß derselbe gestattet, anstatt 100 ccm 24,7 proz. Alkohols 250 ccm auf einmal auszuschütteln. Die Menge des Chloroforms bleibt 20 ccm; die der Schwefelsäure erhöht sich dagegen, entsprechend der größeren Menge Branntwein, auf 2,5 ccm. Da eine Anreicherung des Fuselöls im Feinsprit im Verhältnis von 1 : 4 möglich ist, und der Stutzersche Apparat bei einer Einteilung in 0,02 ccm noch eine schätzungsweise Ablesung von 0,01 ccm ermöglicht (weil der Zwischenraum zwischen 2 Teilstrichen 1,2 mm beträgt), so kann nach den Angaben von Stutzer mit diesem Apparat eine Genauigkeit des Nachweises von 0,05 Volumprozent Fuselöl im 100 proz. Sprit erzielt werden.

10. Bestimmung der Gesamtester.

100 ccm Branntwein werden in eine mit verdünntem (etwa 50 proz.), chemisch reinem Alkohol beschickte Vorlage so abdestilliert, daß die zuerst übergehenden Teile (auch die übergehende Luft), um Verluste zu vermeiden, in verdünnten Alkohol eingeleitet werden; das Destillat wird mit $^1/_{10}$ N.-Alkali genau neutralisiert (Indikator Phenolphtalein), mit einer genau gemessenen, überschüssigen Menge $^1/_{10}$ N.-Alkali 10 Minuten am Rückflußkühler gekocht und mit $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure zurücktitriert. Die Anzahl ccm $^1/_{10}$ N.-Alkali, welche zum Verseifen der in 100 ccm Branntwein enthaltenen Ester erforderlich sind, wird als Esterzahl bezeichnet, oder man berechnet daraus die Menge der Ester als Essigester.

11. Prüfung auf Aldehyd.

Von einer genügenden Menge Branntwein (400—500 ccm) wird mit den gleichen Vorsichtsmaßregeln wie bei Nr. 10 $^1/_5$ abdestilliert und die eine Hälfte des Destillats mit ammoniakalischer Silberlösung erwärmt; entsteht ein schwarzer Niederschlag, so läßt dies auf Aldehyd schließen.

Zur Sicherheit prüft man die andere Hälfte des Destillats nach Windisch (Zeitschr. f. Spiritusind. 1896, 19), indem man zu demselben in einer weißen Porzellanschale tropfenweise von einer frisch bereiteten, 10 proz. Lösung von reinstem, salzsaurem Metaphenylendiamin gibt. Aldehyd erzeugt in 2—4 Minuten an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten eine gelbe bis gelbrote Zone; es ist jedoch zu beachten, daß nach länger als 5 Minuten dieselbe Reaktion auch bei reinem Alkohol eintritt. Mit salzsaurem Metaphenylendiamin läßt sich noch die Anwesenheit von 1 Volum Aldehyd in 100 000 Volum Branntwein sicher erkennen (Zeitschr. f. anal. Chem. **31**, 98; 1892).

Über die quantitative Bestimmung des Aldehyds siehe Zeitschr. f. analyt. Chem. **31**, 585; 1892 oder Forschungsberichte über Lebensmittel **2**, 299; 1895.

12. Nachweis von Furfurol.

Auf 10 ccm des wie bei 10 gewonnenen Destillats gibt man 0,5 ccm farbloses Anilin und 2—3 Tropfen Salzsäure vom spez. Gew. 1,125 oder konzentrierte Essigsäure, mischt und beobachtet nach 20—30 Minuten. Ist eine rosarote Färbung eingetreten, so ist Furfurol vorhanden. Diese Reaktion kann auch zur quantitativen Bestimmung des Furfurols auf kolorimetrischem Wege benutzt werden (Zeitschr. f. anal. Chem. **31**, 98, 585; 1892).

Ein einfaches Verfahren zur Prüfung von Sprit auf einen Gehalt an leicht oxydierbaren Körpern wie Aldehyd, Furfurol usw. bildet die Barbetsche Permanganatmethode (Zeitschr. f. anal. Chem. **31**, 99; 1892). Diese beruht darauf, daß Äthylalkohol nur sehr langsam auf Permanganat einwirkt, während die Verunreinigungen im Sprit dasselbe rasch reduzieren. Wenn nun allerdings die Entfärbungsdauer für die einzelnen Nebenprodukte der Gärung und Destillation auch eine verschiedene ist, so läßt sie doch Schlüsse zu in bezug auf die Gesamtheit der auf Permanganat wirkenden Stoffe, so daß sich mit Hilfe derselben die verschiedenen Spritsorten charakterisieren lassen. Voraussetzung ist dabei, daß die Sprite nicht in hölzernen Gebinden gelagert waren und daraus organische Stoffe aufgenommen hatten.

Zur Charakterisierung der einzelnen Spritsorten stellte z. B. die schweizerische Alkoholverwaltung (Zeitschr. f. anal. Chem. **31**, 99; 1892) folgende Anforderungen: Wein- und Primasprite sollen bei der Prüfung mit salzsaurem Phenylendiamin keine Reaktion geben. Weinsprite, welche bei der Permanganatreaktion (auf 50 ccm des auf 95 Vol.-Proz. gebrachten Sprits läßt man 1 ccm einer 0,02 proz. Permanganatlösung einwirken) eine Entfärbungsdauer von weniger als 30 Minuten aufweisen, und Primasprite, die sich in weniger als 15 Minuten entfärben, sind zu beanstanden. Feinsprite, welche die Permanganatlösung in weniger als 1 Minute entfärben, sind als ungenügend zu betrachten. Sämtliche Sprite sollen frei von Furfurol sein.

13. Fremde Farbstoffe und schädliche Bitterstoffe.

Zu den erlaubten Farben gehören:

Für rot: Kochenille, Karmin, Krapprot, Saft von roten Rüben und Kirschen;
- gelb: Safran, Safflor, Kurkuma, Ringelblumen, Gelbbeeren;
- blau: Indigo, Lackmus, Saftblau;
- grün: Mischungen der gelben und blauen Farben;
- violett: Mischungen der blauen und roten Farben;
- braun: gebrannter Zucker und Lakritzensaft.

Außer diesen Farbstoffen werden zum Färben der Liköre noch die mannigfaltigsten anderen, namentlich auch Anilinfarben verwandt. Zur Prüfung auf diese Farben wird nach denjenigen Methoden verfahren, wie sie für Wein bzw. bei der Untersuchung von Konditoreiwaren vorgeschrieben sind.

Was das künstliche Färben bei den eigentlichen Branntweinen betrifft, so hat dasselbe im allgemeinen nur den Zweck, diesen das Aussehen einer alten, abgelagerten Ware zu geben. Die häufigste Verwendung in diesem Sinne findet die Zuckercouleur oder der Karamel.

Da der letztere immer etwas unveränderten Zucker enthält, so kann man in von Natur aus zuckerfreien Branntweinen durch den Nachweis des Zuckers das Vorhandensein von Karamel beweisen.

Ist die gelbe oder bräunlichgelbe Färbung eines Branntweins die natürliche, beim längeren Lagern desselben in Holzgebinden durch Extraktion von Holzfarbstoffen entstandene, so gibt sich dies daran zu erkennen, daß bei Zusatz von Eisenchloridlösung zu einem solchen Branntwein eine schwarzgrünliche Färbung erzeugt wird.

14. Nachweis von Bitterstoffen.

Zur Bereitung der bitteren Liköre werden zuweilen gesundheitsschädliche Bitterstoffe wie Lärchenschwamm, Gummigutti, Sennesblätter, Rhabarber und am häufigsten Aloe verwendet. Die Untersuchung auf solche Bitterstoffe und sonstige Pflanzenstoffe ist nach Dragendorff-Kubicki (Zeitschr. f. anal. Chemie 13, 67; 1874) auszuführen.

15. Nachweis von Denaturierungsmitteln im Branntwein.

Ein Gehalt an Denaturierungsmitteln im Branntwein kann sowohl durch den Nachweis des Pyridins als auch des Holzgeistes festgestellt werden.

Der Nachweis des Pyridins geschieht mittels Chlorcadmiums. Dieses erzeugt bei einem erheblichen Gehalt an Pyridin einen weißen, krystallinischen Niederschlag, der die Flüssigkeit vollständig durchsetzt; bei starker Verdünnung des Pyridins tritt der Niederschlag erst nach einiger Zeit und entsprechend schwächer ein.

Wurde dem Branntwein zur Entfernung des Pyridingeruches eine Säure zugesetzt, so bleibt der Niederschlag auf Zusatz von Chlorcadmium ganz aus, durch Schütteln des Branntweins mit Magnesia gelingt es jedoch leicht, das gebundene Pyridin wieder abzuscheiden und im Filtrat mit Chlorcadmium nachzuweisen. Diesen Verhältnissen ist auch in den amtlichen Vorschriften zur Prüfung von Branntwein auf Pyridin Rechnung getragen. Nach diesen Vorschriften prüft man den Branntwein mit blauem Lackmuspapier.

a) Dieses bleibt blau. Dann werden 10 ccm des Branntweins mit 5 ccm einer alkoholischen 5 proz. Lösung von wasserfreiem Cadmiumchlorid versetzt und gut durchgeschüttelt. Entsteht sofort eine Ausscheidung, so liegt denaturierter Branntwein vor; entsteht die Ausscheidung erst nach einiger Zeit, so liegt ein Gemisch von denaturiertem und nichtdenaturiertem Branntwein vor.

b) Der Streifen Lackmus wird gerötet. Dann werden 10 ccm des Branntweins mit 1 g gebrannter Magnesia gut durchgeschüttelt und filtriert. Das Filtrat, welches blaues Lackmuspapier nicht mehr röten darf, wird nach der Anleitung a) untersucht.

Auch die Methode von Schweissinger gründet sich darauf, die Gegenwart von Denaturierungsmitteln im Branntwein durch den Nachweis des Pyridins festzustellen. 10 ccm des zu untersuchenden Branntweins werden mit 10 Tropfen einer konzentrierten alkoholischen Quecksilberchloridlösung versetzt, umgeschüttelt und der Ruhe überlassen. Bei Anwesenheit von Pyridin entsteht ein dicker, weißer, krystallinischer Niederschlag. Durch diese Reaktion läßt sich noch ein Zusatz von 5 % denaturiertem Spiritus = 0,025 % Pyridin im Branntwein nachweisen.

Es ist angezeigt, zur Kontrolle einen Parallelversuch mit 10 ccm reinem Alkohol auszuführen.

Ist der Branntwein zuckerhaltig, so muß die Prüfung im Destillat vorgenommen werden.

Zur quantitativen Bestimmung des Pyridins kann dasselbe, vermöge seiner basischen Natur, direkt mit $^1/_{10}$ N.-Säure titriert werden. Als Indikator dient Methylorange. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Säure entspricht 0,0079 g Pyridin. Dieses Verfahren ist auch bei Gegenwart von Zucker und ätherischen Ölen anwendbar. Da Phenolphtalein gegen Pyridin indifferent ist, so kann man sich durch gleichzeitige Anwendung dieses Indikators von der Abwesenheit der Alkalien überzeugen, indem man mit $^1/_{10}$ N.-Säure titriert, bis die anfangs goldgelbe Farbe in weinrot übergeht.

Der Nachweis des Methylalkohols geschieht nach dem Verfahren von A. Riche und Ch. Bardy (Compt. rend. 80, 1076; 1875 und Monit. scientif. (3) 5, 627; 1875) sowie von K. Windisch (Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt 8, 286; 1893), welches darauf beruht, daß Dimethylanilin bei der Oxydation einen violetten Farbstoff, Methylviolett, liefert, während bei der Oxydation des Diäthylanilins kein ähnlicher Farbstoff entsteht. Was die Ausführung dieser Methode anbetrifft, so sei hier auf die oben angegebenen Originalarbeiten verwiesen.

16. Nachweis von denaturiertem Spiritus in Spirituosen.

Nach H. Herzfeld gelingt es leicht, das Pyridin durch Zusatz von ca. 10 mal so viel Schwefelsäure, als zu seiner Neutralisation erforderlich ist, und nachfolgende Destillation vollkommen aus dem denaturierten Spiritus abzuscheiden, während das im Denaturierungsholzgeist zu ca. 30 % vorhandene Aceton selbst auf guten Rektifizierapparaten nicht durch Destillation abgeschieden werden kann. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, einen Gehalt an denaturiertem Spiritus durch das Vorhandensein von Aceton nachzuweisen. Die qualitative Prüfung auf Aceton geschieht in ammoniakalischer Lösung, der man eine Auflösung von Jod in Jodammonium zusetzt. Bei Gegenwart von Aceton entsteht ein Niederschlag von Jodoform.

Die quantitative Bestimmung kann nach der Methode von Messinger erfolgen (Zeitschr. f. anal. Chem. 29, 564; 1890). Vgl. auch Bd. III S. 923.

17. Branntweinschärfen und Essenzen.

(Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt 14, 684.)

Die Herstellung von Branntweinessenzen, deren Zusatz zu Branntwein entweder den Zweck hat, das konsumierende Publikum über einen mangelhaft niedrigen Alkoholgehalt hinwegzutäuschen, oder aber minderwertigen Branntweinen den Anschein von Qualitätsbranntwein zu geben, hat sich in neuerer Zeit zu einem verhältnismäßig lebhaften Industriezweige entwickelt. Diese Essenzen kommen unter verschiedenen Bezeichnungen in den Handel, und diese lassen schon einigermaßen schließen, in welcher Hinsicht die chemische Untersuchung hauptsächlich auszuführen ist. Die als Branntweinschärfen, Verstärkungsessenzen und ähnlich bezeichneten Produkte enthalten meistens Paprika-, Pfeffer-, Paradieskörner- usw. Extrakt, während die als Kornessenz, Nordhäuser Kornbasis und ähnlich bezeichneten in der Hauptsache Fuselöl und Ester, event. auch ätherische Öle enthalten. In den Schärfen, welche leicht an ihrem brennenden Geschmack zu erkennen sind, lassen sich die spezifischen Extrakte durch die charakteristischen Farbenreaktionen, welche ihre Harze mit konzentrierter Schwefelsäure (bzw. mit konzentrierter Schwefelsäure, Zucker und Eisenchlorid) geben, nachweisen. Zur Gewinnung dieser Harze werden 25—50 ccm Essenz auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und dem erkalteten Rückstand die Harze durch Behandeln mit etwa 20 ccm ätznatronhaltigem Wasser entzogen, wobei von etwa vorhandenem Piperin nur Spuren gelöst werden. Das alkalische Filtrat wird durch Ausschütteln mit Petroläther gereinigt, hierauf mit Schwefelsäure angesäuert und mit Petroläther einmal ausgeschüttelt. Der Rückstand des filtrierten Petrolätherauszugs aus der sauren Lösung stellt das Material für die Reaktionen dar.

Ist der Rückstand ein hellgelbes oder rötlichgelbes Weichharz von brennend scharfem Geschmack, so wird dieses folgendermaßen weiter geprüft:

1. Das rötlichgelbe Harz färbt sich bei der Berührung mit Schwefelsäure vorübergehend schmutzig blau. Die anfangs bräunlichgelbe Lösung in Schwefelsäure färbt sich, am Rande beginnend, hellrosa unter Abscheidung eines violetten Belags.

Schwefelsäure und ein Körnchen Zucker lösen mit denselben Farben. Die Lösung färbt sich bald vom Rande aus kirschrot: Harz des spanischen Pfeffers.

2. Das hellgelbe Weichharz löst sich in Schwefelsäure citronengelb. Nach längerer Zeit, oft erst nach einer Stunde, entsteht ein grüner Rand, der allmählich blau wird. Schwefelsäure und Zucker lösen gelb. Innerhalb einer Minute färbt sich der Rand der Lösung schön grün, bald darauf blau.

Nach Verlauf mehrerer Stunden hat sich ein blauer Belag abgeschieden: Die Harze von Paradieskörnern und Ingwerwurzel.

a) Wird das Harz beim Betupfen mit gelber Eisenchloridlösung und einigen Tropfen Alkohol vorübergehend rötlichviolett, so liegt ein Auszug von Paradieskörnern vor.

b) Die Essenz riecht und schmeckt nach Ingwer, und das hellgelbe Harz derselben färbt sich in Berührung mit Eisenchlorid und Alkohol hellgrünlichgelb: Ingwerwurzel.

Auf Piperin ist jede scharf schmeckende Essenz zu prüfen. Zur Gewinnung desselben wird der Abdampfrückstand der Essenz mit schwefelsäurehaltigem Wasser zerrieben und mit Chloroform bis zur Erschöpfung ausgeschüttelt. Das Chloroform wird mit Kalkhydrat eingedampft und durch Ausziehen des Rückstandes mit Benzin das Piperin genügend rein erhalten.

18. Ätherische Öle.

Der Nachweis ätherischer Öle kann nach Klimrot (Chem.-Ztg. 18, 641, 672; 1894) erfolgen.

19. Unterscheidung der einzelnen Branntweinsorten.

Eine sichere Entscheidung der häufig wiederkehrenden Frage, ob ein Branntwein echt, z. B. echter Kornbranntwein, Kirschwasser, Kognak, Rum oder Arrak sei, ist auf Grund der chemischen Analyse nur in beschränktem Maße möglich. Wenn man früher glaubte, der Gehalt an Fuselöl gebe einen Maßstab ab für die Beurteilung der Güte oder Reinheit eines Branntweins, so ist durch die neueren Arbeiten auf diesem Gebiet, namentlich durch die zahlreichen Untersuchungen im Kaiserl. Gesundheitsamt, nachgewiesen worden, daß der Fuselgehalt der Branntweine in verhältnismäßig weiten Grenzen schwankt, und daß häufig gerade die edleren Branntweinsorten einen höheren Fuselgehalt aufweisen als die gewöhnlichen Branntweine, hauptsächlich wenn die letzteren durch Verdünnen von Sprit mit Wasser hergestellt sind. Es ist dieser hohe Fuselölgehalt der Edelbranntweine um so erklärlicher, wenn man bedenkt, daß das feine Aroma derselben häufig durch höhere

Alkohole bzw. deren Ester mitbedingt ist. In Betreff des Fuselölgehaltes im Branntwein läßt sich somit nur für die gewöhnlicheren Sorten eine Vorschrift über den Maximalgehalt an solchen aufstellen; danach sind gewöhnliche Branntweine mit mehr als 0,3 Vol.-Proz. Fuselöl zu beanstanden. Diese Grenze ist jedoch ziemlich hoch, und es würde, namentlich in Anbetracht der stetigen Verbesserung der Destillierapparate, eine obere Grenze von 0,2 Vol.-Proz. Fuselölgehalt mit Recht anzustreben sein.

Die **gewöhnlichen Trinkbranntweine** (Kartoffel-, Maisbranntwein) enthalten 25—45 Volumprozent Alkohol und keinen oder nur ganz wenig Abdampfrückstand. Der größte Teil derselben ist mit Wasser verdünnter Sprit. Um festzustellen, ob zum Verdünnen des Sprits reines Wasser verwendet wurde, ist auf Ammoniak, salpetrige Säure, Salpetersäure, Chlor usw. wie bei Wasser zu prüfen.

Der **Kornbranntwein.** § 107 des Branntweingesetzes vom 15. Juli 1909 bestimmt: „Unter der Bezeichnung Kornbranntwein darf nur Branntwein feilgehalten werden, der ausschließlich aus Roggen, Weizen, Buchweizen, Hafer oder Gerste hergestellt ist."

Die sogen. **Doppelbranntweine** sind sorgfältiger gereinigt als die gewöhnlichen Branntweine und besitzen einen etwas höheren Alkoholgehalt als diese.

Kirschwasser und **Zwetschgenbranntwein** enthalten im frischen Zustande fast stets Blausäure, welche jedoch allmählich abnimmt und die im Laufe der Zeit, besonders beim Lagern in hölzernen Gebinden, mitunter ganz verschwinden kann. Am leichtesten zersetzbar ist die freie Blausäure, während die gebundene widerstandsfähiger ist. Durch seinen Gehalt an freier Blausäure ist das Kirschwasser gekennzeichnet; die im Zwetschgenbranntwein enthaltene Blausäure findet sich meist nur in gebundenem Zustande. Kirschwasser soll pro Liter nicht über 0,05 g und nicht unter 0,008 g Gesamtblausäure enthalten.

Obstbranntwein wird aus Äpfeln, Birnen oder deren Abfällen, gelegentlich auch aus Obstwein gewonnen.

Tresterbranntwein. Der durch Destillation von vergorenen Weintrestern gewonnene sogenannte Tresterbranntwein ist gegenüber dem Kognak geringwertig und kann diesen in keiner Beziehung ersetzen; trotzdem wird er demselben häufig beigemengt. Der Gesamtestergehalt soll mindestens 0,88 g pro Liter betragen.

Kognak wird durch Destillation des Weins gewonnen. Er zeichnet sich durch seinen Gehalt an höheren Alkoholen sowie an Estern der Propion-, Butter-, Caprylsäure usw. aus. Sein eigentümliches Aroma verdankt er hauptsächlich dem sogen. wohlriechenden Weinöl. Echter Kognak enthält keine künstlichen Farbstoffe, seine gelbe Farbe rührt vom Lagern in hölzernen (eichenen) Fässern her. Als eigentliches Destillationsprodukt kann er nur wenig Abdampfrückstand (Holzextrakt) und noch weniger einen erheblichen Gehalt an Mineralbestandteilen besitzen. Bezüglich der Bezeichnung Kognak ist das Weingesetz vom 7. April 1909 (§§ 15, 16 und 18) maßgebend.

Rum, in England und Frankreich auch Taffia genannt, wird durch Destillation von vergorener Zuckerrohrmelasse und vergorenen Rückständen der Rohrzuckerfabrikation gewonnen. Der Originalrum enthält von 60 bis 90 Vol.-Proz. Alkohol, gelangt jedoch meist mit Wasser verdünnt oder mit verdünntem Feinsprit gestreckt in den Handel.

Bei Kognak und Rum soll der Gehalt an höheren Alkoholen mindestens 1 Vol.-Promille des Alkoholgehaltes betragen.

Arrak ist ein farbloser, entweder aus Reis allein (Java) oder aus den Blütenkolben der Kokospalme (Ceylon) oder aus Reis mit Zusatz verschiedener zuckerhaltiger Pflanzensäfte hergestellter Branntwein.

Bei Arrak- und Rumverschnitt muß mindestens 10 % des Alkoholgehaltes echtem Rum bzw. Arrak entstammen.

20. Beurteilung.

Für die Beurteilung von Branntweinen und Likören bezüglich künstlicher Färbung finden sich Anhaltspunkte in dem Bericht über die 12. Versammlung der freien Vereinigung bayr. Vertreter der angewandten Chemie; betreffend Zusammensetzung und Beurteilung der Edelbranntweine vergleiche man die Arbeiten von K. Windisch (Arbeiten aus d. Kaiserl. Gesundheitsamt 8, 257; 1893 sowie 11, 285; 1895 und 14, 309; 1898), sowie von C. Amthor und J. Zink (Forschungsber. über Lebensmittel 4, 362; 1897).

Allgemein dürfen Branntweine und Liköre weder gesundheitsschädliche Metallsalze (Cu, Pb) noch giftige Bitterstoffe (Aloe, Lärchenschwamm, Sennesblätter usw.) und weder giftige Bukett- noch Farbstoffe (Nitrobenzol, Pikrinsäure usw.) enthalten; siehe auch § 107 des Branntweinsteuergesetzes vom 15. Juli 1909.

Ein Kupfergehalt bis zu 0,04 g pro Liter kann in Trinkbranntweinen jedoch gestattet werden in Hinsicht auf die oft recht primitiven Destillierapparate der Kleinbrenner einerseits und die Unschädlichkeit solch kleiner Mengen von Kupfer anderseits. Spuren von Zink sind unbedenklich. Bei den gewöhnlichen Trinkbranntweinen ist ein hoher Gehalt an Aldehyd oder Fuselöl zu beanstanden; ebenso ein Gehalt an Mineralsäuren oder scharf schmeckenden Pflanzenstoffen.

Echte Steinobstbranntweine sollen im allgemeinen Blausäure enthalten, und zwar Kirschwasser sowohl freie als gebundene Blausäure (Benzaldehydcyanhydrin).

Zwetschgenbranntwein und die übrigen Steinobstbranntweine enthalten in der Regel nur gebundene Blausäure.

Das gänzliche Fehlen der Blausäure in für echt erklärtem Steinobstbranntwein kann nur als verdächtig bezeichnet werden, weil bei alten Branntweinen dieser Art die Blausäure durch das lange Lagern, besonders wenn dies in Holzgefäßen erfolgt war, auch auf natürliche Weise verschwinden kann.

Im allgemeinen gilt hinsichtlich der Unterscheidung und Beurteilung von Branntweinen der Satz, „daß durch die Prüfung des Geruchs und Geschmacks von seiten wirklich sachverständiger Fachleute in weitaus den meisten Fällen eine sicherere Beurteilung möglich ist, als sie mit Hilfe der chemischen Analyse gewonnen werden kann“. Es darf jedoch nicht verkannt werden, daß die chemische Untersuchung für eine derartige Begutachtung von Branntweinen durch Fachleute in vielen Fällen eine wertvolle Unterlage bildet.

Essig.

Von

Dr. G. Schüle, Straßburg i. E.

Unter Essig versteht man ein durch Gärung aus alkoholischen Flüssigkeiten oder durch Verdünnen von Essigsprit mit Wasser gewonnenes Genuß- und Konservierungsmittel.

Je nach dem verwendeten Rohmaterial unterscheidet man folgende Essigsorten: Spritessig (Branntweinessig), Wein-, Bier-, Obst- oder Obstwein-, Honig-, Stärkezucker- und Malz-Essig.

Der sogenannte Kräuteressig wird durch Extrahieren von geeigneten Kräutern mit den gewöhnlichen Essigsorten gewonnen.

Essigsprit ist stärkerer, aus Spiritus hergestellter Gärungsessig und Essigessenz eine ca. 80 proz., aus den Produkten der trockenen Destillation des Holzes stammende Essigsäure.

Als Verfälschungen des Essigs kommen vor: Zusatz von Wasser oder von minderwertigen Sorten zu teureren, ferner Zusatz von Mineralsäuren (Schwefelsäure, Salzsäure) oder von organischen Säuren (Weinsäure, Oxalsäure) sowie von scharf schmeckenden Pflanzenstoffen und schädlichen Farbstoffen.

Zufällige Beimengungen: giftige Metalle, wie Kupfer, Blei oder Zink.

Krankhafte Veränderungen werden durch Pilzbildungen, durch Kahmhefen und andere Mikroorganismen hervorgerufen. In den durch Gärung gewonnenen Essigsorten treten häufig die sogenannten Essigälchen (Anguillula oxoophila) auf, welche den Essig, wenn auch nicht unmittelbar schädlich, so doch höchst unappetitlich machen.

Probenahme.

Die zur Untersuchung des Essigs bestimmte Probe soll womöglich in sterilisierten, mit (sterilisiertem) Korkstopfen verschlossenen Flaschen versandt werden und im allgemeinen nicht unter $\frac{1}{2}$ L., bei Essigessenz nicht unter 100 ccm betragen. Die Flaschen sind ganz aufzufüllen.

Untersuchungsmethoden.

Als stets auszuführende Prüfungen und Bestimmungen sind zu bezeichnen:

1. Die Sinnenprüfung,
2. Die Bestimmung der Essigsäure und
3. Die Prüfung auf freie Mineralsäuren.

Erforderlichenfalls ist noch auszuführen:

die Bestimmung des spezifischen Gewichts,
- - - Alkohols,
- - - Extraktes,
- - der Mineralstoffe,
- - - freien Mineralsäuren,

die Prüfung auf Schwermetalle,
- - - Oxalsäure,
- - - Aldehyd,
- - - scharfe Pflanzenstoffe,
- - - Konservierungsmittel,
- - - Farbstoffe,
- - - Weinstein,
- - - Kali und Phosphorsäure,
- - - Empyreuma.

Die Menge der bei der quantitativen Untersuchung ermittelten Bestandteile ist in Gewichtsprozenten, d. h. Gramme in 100 g Essig, anzugeben.

1. Sinnenprüfung.

Die Kostprobe wird sowohl in den verdünnten Proben als auch in den neutralisierten vorgenommen. Trübe Essigproben sind mikroskopisch zu untersuchen.

2. Bestimmung der Gesamtsäure.

20 ccm Essig werden mit 20 ccm Wasser verdünnt und mit Normalalkali unter Verwendung von Phenolphtalein (vgl. S. 224) oder Lackmus als Indikator titriert und aus der Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Normallauge die Gesamtsäure als Essigsäure berechnet (1 ccm Normallauge = 0,060 g $C_2H_4O_2$). Zur Umrechnung der Volumprozente in Gewichtsprozente wird die auf 100 ccm Essig bezogene Menge Essigsäure durch das spezifische Gewicht des Essigs dividiert.

Stark gefärbte Essigsorten sind nach der Tüpfelmethode mit empfindlichem violetten Lackmus- (Azolitmin-) Papier zu titrieren.

Um zu ermitteln, inwieweit die Gesamtsäure aus Essigsäure besteht, wird auf freie fremde Säuren folgendermaßen geprüft.

3. Prüfung auf fremde Säuren.

Qualitative Prüfung. a) Auf freie Mineralsäuren. Nachdem wie oben die Gesamtsäure festgestellt ist, wird der zu untersuchende Essig

bis auf annähernd 2 % der Gesamtsäure verdünnt und zu 20 bis 25 ccm dieses Essigs 4—5 Tropfen einer 0,01 proz. Methylviolettlösung (0,1 g Methylviolett 2 B Nr. 56 der Farbenfabriken vorm. Bayer & Co., Elberfeld, in 1 L. Wasser gelöst) gegeben. Tritt Grünfärbung ein, so deutet dies auf viel, Blaufärbung auf wenig freie Mineralsäure. Es ist empfehlenswert, zum Vergleich einen Parallelversuch mit reinem Essig, dem etwas Schwefelsäure oder Salzsäure zugesetzt ist, auszuführen.

Ist durch eine der obigen Reaktionen überhaupt die Gegenwart freier Mineralsäuren festgestellt, so handelt es sich darum, dieselben qualitativ und quantitativ zu bestimmen.

Zum Nachweis von Schwefelsäure werden 50—100 ccm Essig mit 0,01 g Stärke versetzt und auf $^1/_5$ des ursprünglichen Volumens eingedampft; hierbei wird durch etwa anwesende freie Schwefelsäure die Stärke invertiert, und Jodlösung bewirkt alsdann keine Blaufärbung mehr. Tritt dagegen auf Zusatz von Jodlösung zu dem erkalteten Rückstand die charakteristische Blaufärbung ein, so ist die Abwesenheit von freier Schwefelsäure nachgewiesen. Oder man verdampft einige Kubikzentimeter Essig in einem Porzellanschälchen mit etwas Zucker auf dem Wasserbad zur Trockne; bei Gegenwart von freier Schwefelsäure hinterläßt der Essig infolge der Verkohlung des Zuckers einen schwarzen, im andern Fall einen gelblichen bis hellbraunen Ring.

Zum Nachweis von freier Salzsäure oder Salpetersäure destilliert man 200 ccm Essig möglichst vollständig ab und prüft die eine Hälfte der Destillats mit salpetersaurer Silberlösung auf Salzsäure; die andere Hälfte wird mit Schwefelsäure und Brucinlösung oder mit konzentrierter Schwefelsäure und Eisenvitriol versetzt. Im ersten Falle erzeugt freie Salpetersäure eine Rosafärbung, im letzteren den bekannten braunen Ring.

b) Auf fremde freie organische Säuren. Freie Weinsäure weist man nach durch Verdampfen von 300 ccm Essig, Aufnehmen des Rückstands mit Alkohol und Versetzen der Lösung mit Chlorkalium, wobei sich Weinstein abscheidet.

Freie Oxalsäure gibt mit Gipslösung einen weißen Niederschlag von oxalsaurem Kalk.

Hat die vorerwähnte qualitative Untersuchung die Abwesenheit freier fremder Säuren ergeben, so ist die Gesamtsäure als reine Essigsäure zu betrachten; andernfalls jedoch muß die Essigsäure für sich bestimmt werden. Zu diesem Zweck wird eine bestimmte Menge Essig mit Natrium- oder Kaliumcarbonat oder mit Barytwasser neutralisiert, die Essigsäure mit Phosphorsäure wieder in Freiheit gesetzt und auf dem Wasserbad im Dampfstrom destilliert, das Destillat in überschüssigem Normalalkali aufgefangen und mit Normalsäure zurücktitriert.

Dieses Verfahren ist auch bei allen stark gefärbten Essigen, bei welchen die Tüpfelmethode keine ganz scharfe Endreaktion erkennen läßt, anzuwenden, ebenso bei Vorhandensein von brenzlichen Produkten.

Quantitative Bestimmungen. a) Die Gesamtmenge der freien Mineralsäuren wird nach A. Hilger (Arch. f. Hygiene 8, 448; 1888)

in folgender Weise bestimmt. 20 ccm Essig werden mit Normalnatronlauge nach der Tüpfelmethode unter Anwendung von empfindlichem violetten Lackmuspapier genau neutralisiert, sodann wird die neutrale Flüssigkeit in einer Porzellanschale auf etwa $^1/_{10}$ ihres ursprünglichen Volumens eingedampft und nach Zusatz einiger Tropfen Methylviolettlösung in der Siedehitze Normalschwefelsäure bis zum Farbenübergang zugesetzt. Was an Normallauge mehr verbraucht wurde wie an Normalsäure, entspricht der freien Mineralsäure des Essigs. Diese Methode gründet sich darauf, daß essigsaures Natron von verdünnter Schwefelsäure in der Siedehitze vollständig und glatt zersetzt wird, und ein Überschuß an Schwefelsäure sich mit Methylviolett sehr scharf erkennen läßt.

b) Bestimmung der einzelnen freien Mineralsäuren. Salzsäure — und Salpetersäure — werden im Destillat in der üblichen Weise bestimmt und im übrigen wie bei Wein verfahren.

c) Bestimmung der fremden freien organischen Säuren. Weinsäure wird wie bei Wein bestimmt. Oxalsäure wird mit Gipslösung gefällt, der Niederschlag filtriert, stark geglüht und gewogen. 1 g CaO = 1,605 g Oxalsäure.

4. Bestimmung des spezifischen Gewichts.

Diese wird mittels des Pyknometers bei 15° C ausgeführt.

5. Bestimmung des Alkohols.

a) Qualitativ. 200—400 ccm Essig werden neutralisiert und destilliert, das Destillat erwärmt, einige Tropfen einer gesättigten Lösung von Jod in Jodkalium (1 Teil Jodkalium in 5—6 Teilen Wasser) zugesetzt und verdünnte Kalilauge zugegeben, bis die braune Jodfarbe verschwunden ist. Hierauf stellt man die Probe in heißes Wasser und läßt darin erkalten: bei Gegenwart erheblicher Mengen von Alkohol entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag von Jodoform. Spuren von Alkohol geben sich durch den Jodoformgeruch zu erkennen.

b) Quantitativ. 400 ccm Essig werden genau neutralisiert und davon 200 ccm abdestilliert. Diese 200 ccm enthalten zwar allen Alkohol des Essigs; da aber der Alkoholgehalt des Essigs meist nur ein geringer ist, so wird das erste Destillat zum Zweck der Konzentration des Alkohols einer zweiten Destillation unterworfen, die zuerst übergehenden 100 ccm gesammelt und aus deren spez. Gew. der Alkohol ermittelt. Der vierte Teil desselben entspricht sodann 100 ccm Essig.

6. Bestimmung des Extraktes.

Das Extrakt wird wie bei Wein nach der direkten Methode bestimmt.

7. Bestimmung der Mineralstoffe.

Diese wird wie bei Wein ausgeführt (S. 231 ff.).

8. Prüfung auf Schwermetalle.

Bewirkt Schwefelwasserstoff in dem verdünnten Essig eine Farbenveränderung, so werden 200—500 ccm desselben unter Zusatz von Soda und Salpeter verascht, die Asche vorsichtig in Salzsäure gelöst und nach den Regeln der Mineralanalyse die Schwermetalle nachgewiesen.

9. Prüfung auf Aldehyd.

100 ccm Essig werden neutralisiert, davon ca. 10 ccm abdestilliert und hierin wie bei Branntwein auf Aldehyd geprüft.

10. Prüfung auf scharf schmeckende Pflanzenstoffe.

Zum Nachweis derselben werden 50—100 ccm Essig mit Alkali oder kohlensaurem Alkali genau neutralisiert und eingedampft, der Abdampfrückstand wird in wenig Wasser gelöst und auf seinen Geschmack geprüft. Bei reinem Essig ist der Geschmack des Rückstandes schwach salzig, bei mit obigen Stoffen verfälschtem brennend scharf. Wird der neutrale Abdampfrückstand mit Äther extrahiert und der Äther verdunstet, so gibt sich ein Gehalt an scharfen Pflanzenstoffen durch den Geschmack dieses Auszuges zu erkennen.

11. Nachweis von Konservierungsmitteln.

Von Konservierungsmitteln findet die Salicylsäure und die Benzoesäure die häufigste Verwendung, hauptsächlich für Einmachessig. Man entzieht sie dem Essig durch Ausschütteln mit Äther und weist sie in bekannter Weise nach. Zur Ermittelung der Borsäure wird der Essig alkalisch gemacht, verascht und die Asche mit Kurkumapapier oder Methylalkohol auf Borsäure geprüft. Formaldehyd wird entweder im Essig selbst, besser aber im Destillat nachgewiesen, wobei schwache Reaktionen auf Formaldehyd unberücksichtigt bleiben, weil auch Essig, der frei von Formaldehyd ist, eine schwache scheinbare Formaldehydreaktion geben kann.

Da bei Formaldehyd die Möglichkeit vorhanden ist, daß sich derselbe als unlösliches Trioxymethylen abscheidet (oder auch in dieser Modifikation zugesetzt wurde), so ist bei der Prüfung von Nahrungs- und Genußmitteln auf Formaldehyd der Destillationsmethode stets der Vorzug zu geben. Zum mindesten ist ein Erwärmen der auf Formaldehyd zu prüfenden Gegenstände in Gegenwart von Wasser auf die Zersetzungstemperatur des Trioxymethylens vor der eigentlichen Prüfung auf Formaldehyd vorzunehmen.

12. Prüfung auf Farbstoffe.

Diese wird wie bei Wein ausgeführt.

13. Prüfung auf Weinstein.

100 ccm Essig werden auf Sirupdicke eingedampft, der Rückstand heiß in ein Reagenzglas gebracht und in diesem umgeschwenkt. Vorhandener Weinstein scheidet sich in Krystallen an den Glaswandungen ab. Diese Abscheidung wird durch Äther-Alkohol befördert.

14. Nachweis und Bestimmung von Kali und Phosphorsäure.

Diese wird in der Essig-Asche in bekannter Weise ausgeführt.

15. Bestimmung von Glycerin, Dextrin, Proteinstoffen, Amiden, Äpfelsäure.

Betreffs dieser Bestimmungen wird auf das Kapitel Wein bzw. Bier verwiesen.

16. Ermittelung der Abstammung des Essigs.

Zur Ermittelung der Abstammung des Essigs, insoweit eine solche überhaupt möglich ist, können folgende Angaben als Anhaltspunkte dienen.

Echter Weinessig enthält gewöhnlich Weinstein, mitunter freie Weinsäure und kleine Mengen Glycerin. Er soll nicht unter 1,0 g Extrakt und 0,10 g Mineralstoffe in 100 ccm enthalten. Von anderen Essigsorten unterscheidet er sich besonders durch seinen dem Weinbukett ähnlichen Geruch und angenehmen Geschmack.

Unter Weinessig schlechtweg versteht man einen Essig, der durch Essiggärung aus einer Maische gewonnen wurde, die zu 20 % aus Wein (Wein im Sinne des Gesetzes) bestand. Weinessig muß einen Mindestgehalt von 5 % Essigsäure enthalten.

Obstessig enthält erhebliche Mengen Äpfelsäure bzw. äpfelsaure Salze.

Bier-, Malz- und Stärkezuckeressig können an ihrem Gehalt an Dextrin erkannt werden. Bier- und Malzessige sind weiterhin an ihrem hohen Gehalt an Phosphorsäure zu erkennen. Nimmt man an, daß das Malzextrakt, d. h. die Trockensubstanz der ursprünglichen (unvergorenen) Bierwürze, die sogenannte Stammwürze, nicht unter 0,7 % Phosphorsäure enthält, und berechnet man aus Essigsäuregehalt und Extrakt die Trockensubstanz der Stammwürze des Bieres, aus dem der Essig hervorgegangen sein soll, so muß der gefundene Phosphorsäuregehalt mindestens 0,7 % dieser Trockensubstanz betragen. Die Trockensubstanz der Stammwürze eines Bieressigs wird, wenigstens annähernd, gefunden, wenn man den Essigsäuregehalt mit 1,5 multipliziert und zum Essigextrakt addiert.

Bier- und Malzessige enthalten außerdem Proteinstoffe bzw. Amide.

Spritessig unterscheidet sich von den vorgenannten Essigsorten durch seinen geringen Gehalt an Extrakt und Asche; letztere reagiert entweder neutral oder schwach alkalisch.

Holzessig sowie der aus Essigsäure oder Essigessenz durch Verdünnen mit Wasser hergestellte Essig hinterläßt nur wenig Abdampf- und Glührückstand. Mitunter enthält solcher Essig empyreumatische Stoffe (Holzteerbestandteile); die Gegenwart derselben wird nach der Methode von Cazeneuve und Cotton nachgewiesen, siehe Essigessenz.

Bezüglich der vorgenannten Merkmale muß ausdrücklich betont werden, daß deren Vorhandensein noch kein untrügliches Zeichen für die Echtheit einer Essigsorte ist, weil auch in reinen Naturprodukten die als eigenartig bezeichneten Bestandteile event. fehlen können, und weil andererseits ein künstlicher Zusatz derselben zu minderwertigen Produkten nur zu leicht möglich ist.

Beurteilung.

1. Speise- und Tafelessig soll nicht unter 3½ %, Einmachessig mindestens 5 %, Doppelessig mindestens 7 % und Essigsprit nicht unter 10½ % Essigsäure enthalten.

2. Der Essig soll klar sein und weder Essigälchen enthalten noch Pilzwucherungen aufweisen.

3. Der Geschmack und Geruch soll rein sein und der Bezeichnung des Essigs entsprechen.

4. Speiseessig darf keine freien Mineralsäuren oder Oxalsäure, keine giftigen Metallverbindungen, keine Holzteerbestandteile (Empyreuma) und weder scharf schmeckende Stoffe noch Konservierungsmittel enthalten, die nicht klar und unzweideutig in der Bezeichnung aufgeführt sind.

Anmerkung. Essigproben, welche einen zu niedrigen Gehalt an Essigsäure aufweisen, sind auf Alkoholgehalt und Zuckergehalt zu untersuchen. Enthält ein Essig noch so viel Alkohol oder Zucker, daß er bei vollständiger Vergärung über die unterste Grenze des Essigsäuregehaltes kommen müßte, so ist derselbe nicht als gefälscht, sondern als unfertiges Produkt zu beanstanden.

Verdünnte Essigsäure oder Essigessenz darf nicht als Gärungsessig deklariert werden.

Essigessenz.

Untersuchungsmethoden.

Die Untersuchung der Essigessenz hat sich zu erstrecken auf die Bestimmung der Essigsäure, die Prüfung auf freie Mineralsäuren, die Prüfung auf Metalle, die Prüfung auf Empyreuma.

1. Bestimmung der Essigsäure.

Diese erfolgt durch Titration mit Normallauge und Phenolphtalein. Die hierzu erforderliche Menge der Essigessenz darf nicht abgemessen werden, sondern ist durch vorsichtiges Abwägen festzustellen. Zu diesem Zwecke wird in ein Wägeglas von ca. 100 ccm Inhalt 10 ccm destilliertes Wasser gebracht und Glas samt Inhalt gewogen. Dann gibt man rasch ca. 2 ccm Essigessenz zu dem destillierten Wasser im Wägeglas und wägt wieder. Hierauf erfolgt die Titration der Essigsäure in dem Wägeglas selbst.

2. Prüfung auf freie Mineralsäuren.

Die zu prüfende Essigessenz wird auf das Zwanzigfache verdünnt und, wie bei Essig S. 218 angegeben, weiter untersucht.

3. Prüfung auf Metalle.

Die auf das Zehnfache verdünnte Essenz wird nach den bekannten Regeln der Mineralanalyse untersucht.

4. Prüfung auf Empyreuma.

5 ccm Essenz werden mit 15 ccm Wasser und 1 ccm 1 proz. Kaliumpermanganatlösung versetzt und die Veränderung der Farbe beobachtet. Nach 10 Minuten soll die Flüssigkeit noch rot gefärbt sein.

Von gefärbten Essenzen werden ca. $\frac{2}{3}$ abdestilliert und das Destillat, wie angegeben, untersucht.

Zur Prüfung auf Phenole wird die stark verdünnte Essigessenz ebenso wie Essig mit Äther extrahiert und der ätherische Auszug mit Bromwasser versetzt. Phenole scheiden sich hierbei als unlösliche Verbindungen ab.

Beurteilung.

Die Essigessenz muß allen Anforderungen, wie sie unter S. 224 an Essig gestellt werden, entsprechen. Der Gehalt an Essigsäure soll mindestens 80 Gewichtsprozent betragen.

Über den Verkehr mit Essigessenz gilt für Deutschland die Kaiserl. Verordnung von 14. Juli 1908.

Die Untersuchung des Weines.

Von

Prof. Dr. Karl Windisch,

Vorstand des Technologischen Instituts der K. Landwirtschaftl. Hochschule zu Hohenheim.

Vorbemerkung.

Der im nachstehenden behandelte Abschnitt unterscheidet sich von den übrigen in diesem Handbuche bearbeiteten Gegenständen dadurch, daß nicht nur der Verkehr mit Wein durch ein besonderes Gesetz geregelt ist, sondern daß auch für die Untersuchung des Weines amtliche Vorschriften bestehen, welche bei allen im Auftrage von Gerichten, Polizeibehörden und sonstigen Behörden ausgeführten Weinuntersuchungen seitens der Chemiker angewandt werden müssen. Die Beurteilung des Weines erfolgt auf Grund des Nahrungsmittelgesetzes vom 14. Mai 1879 und des Weingesetzes vom 7. April 1909 sowie der Bekanntmachung des Reichskanzlers vom 9. Juli 1909, betreffend Bestimmungen zur Ausführung dieses Gesetzes. Zufolge der Ermächtigung im § 12 des alten Weingesetzes vom 20. April 1892 ist unter dem 25. Juni 1896 seitens des Reichskanzlers die amtliche „Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines" bekannt gemacht worden. Diese Anweisung, die die Mehrzahl der wichtigsten Verfahren der Weinuntersuchung umfaßt, ist mit einigen kleinen Änderungen auch heute noch in Geltung.

Im folgenden sind zunächst die Verfahren behandelt, für die offizielle Vorschriften bestehen; diese sind, soweit notwendig, wörtlich abgedruckt und mit erläuternden Bemerkungen versehen, die in kleiner Schrift gedruckt sind. Daran schließen sich die Verfahren, die in der amtlichen Anweisung nicht berücksichtigt sind, und zuletzt folgt die Beurteilung des Weines auf Grund der chemischen Untersuchung [1].

---

[1] Dem Zwecke und Umfange des vorliegenden Werkes entsprechend konnten hier nur die Haupttatsachen der Weinchemie behandelt werden. Bezüglich der näheren Einzelheiten der Weinuntersuchung sei auf die nachstehenden Spezialwerke verwiesen: Karl Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines. Berlin 1896, Julius Springer; Th. W. Fresenius, Borgmanns Anleitung zur chemischen Untersuchung des Weines. Wiesbaden 1898, C. W. Kreidel.

I. Die Untersuchung des Weines.

A. Vorschriften für das Entnehmen, Bezeichnen, Aufbewahren und Einsenden von Wein zum Zwecke der chemischen Untersuchung, sowie Bemerkungen allgemeinen Inhalts.

1. Von jedem Wein, welcher einer chemischen Untersuchung unterworfen werden soll, ist eine Probe von mindestens $1\frac{1}{2}$ Liter zu entnehmen. Diese Menge genügt für die in der Regel auszuführenden Bestimmungen (s. Nr. 5). Der Mehrbedarf für anderweite Untersuchungen ist von der Art der letzteren abhängig.

2. Die zu verwendenden Flaschen und Korke müssen vollkommen rein sein. Krüge oder undurchsichtige Flaschen, in welchen etwa vorhandene Unreinlichkeiten nicht erkannt werden können, dürfen nicht verwendet werden.

3. Jede Flasche ist mit einem das unbefugte Öffnen verhindernden Verschlusse und einem anzuklebenden Zettel zu versehen, auf welchem die zur Feststellung der Identität notwendigen Vermerke angegeben sind. Außerdem ist gesondert anzugeben: die Größe und der Füllungsgrad der Fässer und die äußere Beschaffenheit des Weines; insbesondere ist zu bemerken, wie weit etwa Kahmbildung eingetreten ist.

4. Die Proben sind sofort nach der Entnahme an die Untersuchungsstelle zu befördern; ist eine alsbaldige Absendung nicht ausführbar, so sind die Flaschen an einem vor Sonnenlicht geschützten, kühlen Ort liegend aufzubewahren. Bei Jungweinen ist wegen ihrer leichten Veränderlichkeit auf besonders schnelle Beförderung Bedacht zu nehmen.

5. Zum Zweck der Beurteilung der Weine sind die Prüfungen und Bestimmungen in der Regel auf folgende Eigenschaften und Bestandteile jeder Weinprobe zu erstrecken:

1. Spezifisches Gewicht,
2. Alkohol,
3. Extrakt,
4. Mineralbestandteile,
5. Schwefelsäure bei Rotweinen,
6. Freie Säuren (Gesamtsäure),
7. Flüchtige Säuren,
8. Nichtflüchtige Säuren,
9. Glycerin,
10. Zucker,
11. Polarisation,
12. Unreinen Stärkezucker, qualitativ,
13. Fremde Farbstoffe bei Rotweinen.

Unter besonderen Verhältnissen sind die Prüfungen und Bestimmungen noch auf nachbezeichnete Bestandteile auszudehnen:

14. Gesamtweinsteinsäure, freie Weinsteinsäure, Weinstein und an alkalische Erden gebundene Weinsteinsäure,
15. Schwefelsäure bei Weißweinen,

16. Schweflige Säure,
17. Saccharin,
18. Salicylsäure, qualitativ,
19. Gummi und Dextrin, qualitativ,
20. Gerbstoff,
21. Chlor,
22. Phosphorsäure,
23. Salpetersäure, qualitativ,
24. Baryum,
25. Strontium,
26. Kupfer.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in der angegebenen Reihenfolge aufzuführen. Bei dem Nachweis und der Bestimmung solcher Weinbestandteile, welche hier nicht aufgeführt sind, ist stets das angewandte Untersuchungsverfahren anzugeben.

6. Als Normaltemperatur wird die Temperatur von 15° C festgesetzt; mithin sind alle im folgenden vorgeschriebenen Abmessungen des Weines bei dieser Temperatur vorzunehmen und sind die Ergebnisse hierauf zu beziehen. Trübe Weine sind vor der Untersuchung zu filtrieren; liegt ihre Temperatur unter 15° C, so sind sie vor dem Filtrieren mit den ungelösten Teilen auf 15° C zu erwärmen und umzuschütteln.

7. Die Mengen der Weinbestandteile werden in der Weise ausgedrückt, daß angegeben wird, wieviel Gramm des gesuchten Stoffes in 100 ccm Wein von 15° C gefunden worden sind.

Die Angabe des Füllungsgrades der Fässer ist deshalb von Bedeutung, weil auf Weinen, die in nur teilweise gefüllten Fässern lagern, sich leicht Mikroorganismen ansiedeln, die die Zusammensetzung des Weines ändern, namentlich der Essigpilz (Bacterium aceti) und der Kahmpilz (Mycoderma vini).

Die äußere Beschaffenheit des Weines gibt häufig Auskunft über Krankheiten desselben. Trübungen des Weines können hervorgerufen sein durch Hefezellen, durch andere Mikroorganismen (Essigpilz, Kahmpilz, Bakterien des umgeschlagenen Weines usw.) oder durch Abscheidung gewisser Weinbestandteile, wie Weinstein, weinsaurer Kalk, Farbstoffe usw. Die Art der Trübungen erkennt man unter dem Mikroskop. Zur Abscheidung der Trübungen läßt man diese in einem Spitzglase absitzen, oder man zentrifugiert oder filtriert den Wein.

Die Vorschriften zu 1—4 beziehen sich nur auf die gerichtliche Untersuchung der Weine; für diese ist auch die ausschließliche Verwendung geeichter Meßgeräte vorgeschrieben.

B. Ausführung der Untersuchungen.

a) Die vom Bundesrate vorgeschriebenen Untersuchungsverfahren.

1. Bestimmung des spezifischen Gewichtes [1]).

Das spezifische Gewicht des Weines wird nach der offiziellen Vorschrift mit Hilfe des Pyknometers bestimmt. Eine Vereinfachung der Berechnung ist von F. Bolm [2]) angegeben worden.

---

[1]) Den Wortlaut der amtlichen Anweisung siehe in Karl Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines, Berlin 1896, S. 48.

[2]) Zeitschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genußm. **3**, 667; 1900.

Bei nicht gerichtlichen Untersuchungen kann man das spezifische Gewicht der Weine auch mit einer genauen, geprüften Westphalschen (Mohrschen) Wage oder mit hinreichend fein eingeteilten Aräometern, sogenannten Densimetern oder Dichtigkeitsspindeln, bestimmen. Nur für Weine mit mehr als 4 g Extrakt in 100 ccm hat die genaue Bestimmung des spezifischen Gewichtes eine größere Bedeutung, da es hier zur Ermittelung des Extraktgehaltes herangezogen wird.

2. Bestimmung des Alkohols.

Der zum Zwecke der Bestimmung des spezifischen Gewichtes (Nr. 1) im Pyknometer enthaltene Wein wird in einen Destillierkolben von 150—200 ccm Inhalt übergeführt und das Pyknometer dreimal mit wenig Wasser nachgespült. Man gibt zur Verhinderung etwaigen Schäumens ein wenig Tannin in den Kolben und verbindet diesen durch Gummistopfen und Kugelröhre mit einem Liebigschen Kühler; als Vorlage benutzt man das Pyknometer, in welchem der Wein abgemessen worden ist. Nunmehr destilliert man, bis etwa 35 ccm Flüssigkeit übergegangen sind, füllt das Pyknometer mit Wasser bis nahe zum Halse auf, mischt durch quirlende Bewegung so lange, bis Schichten von verschiedener Dichtigkeit nicht mehr wahrzunehmen sind, stellt die Flüssigkeit $\frac{1}{2}$ Stunde in ein Wasserbad von 15° C und fügt mit Hilfe eines Haarröhrchens vorsichtig Wasser von 15° C zu, bis der untere Rand der Flüssigkeitsoberfläche gerade die Marke berührt. Dann trocknet man den leeren Teil des Pyknometerhalses mit Stäbchen aus Filtrierpapier, wägt und berechnet das spezifische Gewicht des Destillates in der unter Nr. 1 angegebenen Weise. Die diesem spezifischen Gewichte entsprechenden Gramme Alkohol in 100 ccm Wein werden aus der zweiten Spalte der Tab. I (S. 277) entnommen [1]).

Anmerkung: Bei der Untersuchung von Verschnittweinen ist der Alkohol in Volumprozent nach Maßgabe der dritten Spalte der Tab. I anzugeben.

Mit dem Alkohol gehen auch kleine Mengen flüchtiger Säuren in das Destillat über; bei normalen Weinen ist deren Menge aber so gering, daß sie das spezifische Gewicht des Destillates nicht merkbar beeinflussen. Bei stark stichigen, an Essigsäure reichen Weinen ist es dagegen notwendig, den Wein vor der Destillation zu neutralisieren [2]). Sehr extraktreiche Süßweine darf man nicht zu weit destillieren, da der Destillationsrückstand andernfalls leicht anbrennen kann.

Bei nicht gerichtlichen Weinuntersuchungen kann man den Alkoholgehalt des auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllten Destillates mit Hilfe eines genauen Alkoholometers bestimmen. Die besonderen, für die Bestimmung des Alkohols ohne Destillation vorgeschlagenen Apparate, z. B. das Vaporimeter, das Ebullioskop, das Liquometer (Kapillarimeter), der Tropfenzähler (Stalagmometer), ferner das refraktometrische und das kryoskopische Verfahren usw. sind nicht zu empfehlen, da sie zum mindesten unsicher sind. Dasselbe gilt von der indirekten Ermittelung des Alkohols aus dem spezifischen Gewicht des ursprünglichen und des entgeisteten Weines.

---

[1]) Karl Windisch, Tafel zur Ermittelung des Alkoholgehaltes von Alkohol-Wassermischungen aus dem spezifischen Gewicht. Berlin 1893, Julius Springer. Morley (Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1183; 1904) gibt eine Alkoholtafel für ganze Prozente und für jeden Grad von 15—22° C.

[2]) C. Amthor, Zeitschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genußm. 1, 811, 1898; P. Kulisch, Bericht der landw. Versuchsstation Colmar i. Els. 1904—1906, S. 81.

3. Bestimmung des Extraktes (Gehaltes an Extraktstoffen).

Unter Extrakt (Gesamtgehalt an Extraktstoffen) im Sinne der Bekanntmachung vom 29. April 1892 [1]) sind die ursprünglich gelöst gewesenen Bestandteile des entgeisteten und entwässerten ausgegorenen Weines zu verstehen.

Da das für die Bestimmung des Extraktgehaltes zu wählende Verfahren sich nach der Extraktmenge richtet, so berechnet man zunächst den Wert von x aus nachstehender Formel:

$$x = 1 + S - S_1.$$

Hierbei bedeutet:

S das spezifische Gewicht des Weines (nach Nr. 1 bestimmt),

S_1 das spezifische Gewicht des alkoholischen, auf das ursprüngliche Maß aufgefüllten Destillates des Weines (nach Nr. 2 bestimmt).

Die dem Werte von x nach Maßgabe der Tafel II (S. 278) entsprechende Zahl E wird aus der zweiten Spalte dieser Tafel entnommen [2])

a) Ist E nicht größer als 3, so wird die endgültige Bestimmung des Extraktes in folgender Weise ausgeführt. Man setzt eine gewogene Platinschale von etwa 85 mm Durchmesser, 20 mm Höhe und 75 ccm Inhalt, welche ungefähr 20 g wiegt, auf ein Wasserbad mit lebhaft kochendem Wasser und läßt aus einer Pipette 50 ccm Wein von 15 ° C in dieselbe fließen. Sobald der Wein bis zur dickflüssigen Beschaffenheit eingedampft ist, setzt man die Schale mit dem Rückstande 2½ Stunden in einen Trockenkasten, zwischen dessen Doppelwandungen Wasser lebhaft siedet, läßt dann im Exsikkator erkalten und findet durch Wägung den genauen Extraktgehalt.

b) Ist E größer als 3, aber kleiner als 4, so läßt man aus einer Bürette in die beschriebene Platinschale eine so berechnete Menge Wein fließen, daß nicht mehr als 1,5 g Extrakt zur Wägung gelangen, und verfährt weiter, wie unter a) angegeben.

c) Ist E gleich 4 oder größer als 4, so gibt diese Zahl endgültig die Gramme Extrakt in 100 ccm Wein an.

Um einen Wein, der seiner Benennung nach einem inländischen Weinbaugebiete entsprechen soll, nach Maßgabe der Bekanntmachung vom 29. April 1892 [3]) zu beurteilen und demgemäß den Extraktgehalt des vergorenen Weines (s. Nr. 3 Abs. 1) zu ermitteln, sind die bei der Zuckerbestimmung (vgl. Nr. 10) gefundenen Zahlen zu Hilfe zu nehmen. Beträgt danach der Zuckergehalt mehr als 0,1 g in 100 ccm Wein, so ist die darüber hinausgehende Menge von der nach Nr. 3a, 3b oder 3c

---

[1]) Bzw. vom 2. Juli 1901.

[2]) Die Tafel II (S. 278 ff.) bildet einen Auszug aus: Karl Windisch, Tafel zur Ermittelung des Zuckergehaltes wäßriger Zuckerlösungen aus der Dichte bei 15° C. Zugleich Extrakttafel für die Untersuchung von Bier, Süßweinen, Likören, Fruchtsäften usw. Nach der amtlichen Tafel der Kaiserlichen Normal-Eichungs-Kommission berechnet. Berlin 1896, Julius Springer. Die Zahl x entspricht der „Dichte bei 15° C“, E den „Gramm Zucker in 100 ccm“ der genannten Zucker- und Extrakttafel.

[3]) Bezw. vom 2. Juli 1901.

gefundenen Extraktzahl abzuziehen. Die verbleibende Zahl entspricht dem Extraktgehalte des vergorenen Weines.

Bei der Extraktbestimmung werden die Weine mit weniger als 4 g Extrakt in 100 ccm und die mit 4 g oder mehr als 4 g Extrakt in 100 ccm grundsätzlich verschieden behandelt: bei den ersteren wird der Extraktgehalt direkt durch Eindampfen, bei den letzteren indirekt aus dem spezifischen Gewichte des entgeisteten und auf das ursprüngliche Maß wieder aufgefüllten Weines bestimmt. Man hat daher in jedem Falle zunächst festzustellen, welches Verfahren man bei einem vorliegenden Weine einzuschlagen hat. Dies geschieht durch Rechnung mit Hilfe der Formel von Tabarié. Die nach dieser Formel berechnete Zahl x stellt das spezifische Gewicht des entgeisteten und auf das ursprüngliche Maß wieder aufgefüllten Weines dar. Die der Zahl x entsprechende Zahl E gibt die zu dem spezifischen Gewichte x gehörigen Gramme Extrakt in 100 ccm Wein an.

Die genaue Bestimmung des Extraktgehaltes ist wegen der Flüchtigkeit des Glycerins und sonstiger, unter Umständen beim Erhitzen des Weinextraktes eintretender Zersetzungen streng genommen nicht möglich. Man muß daher, um vergleichbare Werte zu erhalten, die Vorschriften genau einhalten. Auch dann können noch Unterschiede in den gefundenen Extraktgehalten vorkommen, die namentlich bei Weinen, deren Extraktgehalt niedrig ist, von Bedeutung sind. Aus diesem Grunde hat die Kommission zur Bearbeitung einer Weinstatistik für Deutschland auf Vorschlag von W. Möslinger[1]) die Ausführung der direkten Extraktbestimmung durch folgende sehr beherzigenswerten Beschlüsse präzisiert.

,,50 ccm Wein von 15° C werden in einer Platinschale von 85 mm oberem Durchmesser, 20 mm Höhe und 75 ccm Inhalt, welche ungefähr 20 g wiegt, auf lebhaft kochendem Wasserbade, das mit Ring oder Ausschnitt von 60 mm lichtem Durchmesser versehen ist, an zugfreiem Orte bis zur dickflüssigen Beschaffenheit eingedampft. Diese Operation nimmt etwa 40 Minuten in Anspruch. Gegen Ablauf dieser Zeit beobachtet man unausgesetzt das Fortschreiten der Eindampfung und sorgt, sobald der Wein schwieriger fließt, durch öfteres Neigen der Schale nach allen Seiten nach Möglichkeit dafür, daß alle Teile des Schaleninhaltes durch den noch herumfließenden Anteil immer aufs neue benetzt werden, bis zum Eintritt des Endpunktes der Abdampfung. Letzterer ist erreicht, sobald die Flüssigkeit sich durch das Neigen der Schale nicht mehr sofort, sondern erst nach kurzem Zuwarten zu einem langsam fließenden Tropfen vereinigen läßt und beim Erkalten der Schale so gut wie ganz unbeweglich wird. Alsdann wird die Schale außen abgetrocknet und in die Zelle eines besonders eingerichteten Trockenschrankes[2]), dessen Wasser sich bereits im Sieden befindet, verbracht. Nach 2½ stündigem Erhitzen, während dessen der Wasserstand unverändert bleiben muß und die Zelle schlechterdings nicht geöffnet worden sein darf, wird die Schale so rasch als möglich mit Deckel, Glas- oder Glimmerplatte bedeckt, herausgenommen und nach dem Erkalten im Exsikkator sofort gewogen."

Nach Versuchen von C. Amthor[3]) hat selbst der Barometerstand und damit die Höhenlage der einzelnen Orte einen merkbaren Einfluß auf den Ausfall der Extraktbestimmung, insofern als hiervon der Siedepunkt des Wassers und damit die Temperatur, bei welcher das Extrakt getrocknet wird, abhängig sind.

Die offiziell vorgeschriebene Extrakttafel ist in Wirklichkeit eine Rohrzuckertafel, da der Zusammenhang zwischen dem spezifischen Gewichte und dem Extraktgehalte entgeisteter Süßweine nicht genau bekannt ist, und die Rohrzuckerlösungen ein annähernd gleiches spezifisches Gewicht haben wie die wäßrigen Süßweinextraktlösungen.

Später haben A. Halenke und W. Möslinger[4]) eine für die Temperatur von 15° C geltende Extrakttafel für die Weinanalyse berechnet, welcher Trocknungsversuche mit Mosten zugrunde liegen; dieselbe wurde von der ,,Kom-

---

[1]) Forschungsber. über Lebensm. 3, 286; 1896.

[2]) Die Beschreibung des Trockenschrankes vgl. im Original.

[3]) Zeitschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genußm. 1, 812; 1898.

[4]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 36, 413; 1897.

mission zur Bearbeitung einer Weinstatistik für Deutschland"[1]) vorgeschlagen und von M. Barth[2]), E. List[3]), W. Fresenius[4]) und anderen benutzt und empfohlen.

Der letztere hat die Halenke-Möslingersche Tafel durch Extrapolation bis auf das spezifische Gewicht 1,0000 herab umgerechnet[5]).

4. Bestimmung der Mineralbestandteile.

Enthält der Wein weniger als 4 g Extrakt in 100 ccm, so wird das nach Nr. 3a oder 3b erhaltene Extrakt vorsichtig verkohlt, indem man eine kleine Flamme unter der Platinschale hin- und herbewegt. Die Kohle wird mit einem dicken Platindraht zerdrückt und mit heißem Wasser wiederholt ausgewaschen; den wäßrigen Auszug filtriert man durch ein kleines Filter von bekanntem geringem Aschengehalte in ein Bechergläschen. Nachdem die Kohle vollständig ausgelaugt ist, gibt man das Filterchen in die Platinschale zur Kohle, trocknet beide und verascht sie vollständig. Wenn die Asche weiß geworden ist, gießt man die filtrierte Lösung in die Platinschale zurück, verdampft dieselbe zur Trockne, benetzt den Rückstand mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat, glüht ganz schwach, läßt im Exsikkator erkalten und wägt.

Enthält der Wein 4 g oder mehr Extrakt in 100 ccm, so verdampft man 25 ccm des Weines in einer geräumigen Platinschale und verkohlt den Rückstand sehr vorsichtig; die stark aufgeblähte Kohle wird in der vorher beschriebenen Weise weiter behandelt.

Das Befeuchten der Asche mit Ammoniumcarbonatlösung ist unnötig, bisweilen sogar schädlich. Wegen der hygroskopischen Beschaffenheit der Asche bedeckt man die Schale zweckmäßig beim Wägen mit einem Uhrglas oder dergl.

Sehr zuckerreiche Weine lassen sich nur ungemein schwer veraschen, da das schmelzende Extrakt sich stark aufbläht und auch bei Verwendung von großen Platinschalen leicht überschäumt. Von solchen Weinen können 50 ccm entgeistet, bis zu einem Zuckergehalt von 10—15 % verdünnt, mit einer Spur Hefe geimpft und bei 25—30° C vergoren werden. Die vergorene Flüssigkeit wird mit dem Bodensatze in eine Platinschale gespült, eingedampft und der Rückstand in der beschriebenen Weise verascht.

5. Bestimmung der Schwefelsäure in Rotweinen[6]).

Die Schwefelsäure wird in 50 ccm heißem, mit Salzsäure angesäuertem Wein mit Chlorbaryumlösung gefällt.

Bei Rotweinen ist der Baryumsulfatniederschlag stets rot gefärbt, da gleichzeitig mit ihm noch andere Stoffe gefällt werden. Diesen Niederschlag glüht man, schmilzt ihn mit Soda und Salpeter, löst die Schmelze in Wasser, filtriert, wäscht gut aus, säuert die Lösung mit Salzsäure an, verjagt die Salpetersäure durch Eindampfen und fällt heiß mit Chlorbaryum.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **34**, 270; 1895.

[2]) Ebendort **34**, 651; 1895.

[3]) Forschungsber. über Lebensmittel, **3**, 20; 1896.

[4]) Th. W. Fresenius, Borgmanns Anleitung zur chem. Analyse des Weines. 2. Auflage. Wiesbaden 1898, S. 28.

[5]) Ebendort S. 208.

[6]) Den Wortlaut der amtlichen Anweisung siehe in: Karl Windisch, Chem. Untersuchung u. Beurteilung des Weines. Berlin 1896. S. 66.

6. Bestimmung der freien Säuren (Gesamtsäure).

25 ccm Wein werden bis zum beginnenden Sieden erhitzt und die heiße Flüssigkeit mit einer Alkalilauge, welche nicht schwächer als $^1/_4$ normal ist, titriert. Wird Normallauge verwendet, so müssen Büretten von etwa 10 ccm Inhalt benutzt werden, welche die Abschätzung von $^1/_{100}$ ccm gestatten. Der Sättigungspunkt wird durch Tüpfeln auf empfindlichem violetten Lackmuspapier festgestellt; dieser Punkt ist erreicht, wenn ein auf das trockene Lackmuspapier aufgesetzter Tropfen keine Rötung mehr hervorruft. Die freien Säuren sind als Weinsteinsäure zu berechnen.

An Stelle des gewöhnlichen Lackmuspapiers empfehlen Halenke und Möslinger[1]) ein mit Hilfe eines Bestandteiles des Lackmusfarbstoffes, der Azolitminsäure, hergestelltes Indikatorpapier. Ein zweiter Vorschlag von Halenke und Möslinger geht dahin, die zur Bestimmung der Gesamtsäure zu verwendende Alkalilauge gegen reine, gepulverte, über Schwefelsäure getrocknete Weinsteinsäure zu stellen.

7. Bestimmung der flüchtigen Säuren [2]).

Die flüchtigen Säuren werden mit Wasserdampf überdestilliert. Von 50 ccm Wein werden unter stetem Durchleiten von Wasserdampf 25 ccm abdestilliert; durch zweckmäßiges Erwärmen des Kolbens trägt man dafür Sorge, daß die Menge der Flüssigkeit in demselben sich nicht mehr ändert. Die Einhaltung des Volumens von 25 ccm ist von Bedeutung für das Ergebnis. Man unterbricht die Destillation, wenn 200 ccm Flüssigkeit übergegangen sind. Man versetzt das Destillat mit Phenolphtalein und titriert die Säuren. Die flüchtigen Säuren werden als Essigsäure ($C_2H_4O_2$) berechnet.

Nach W. Möslinger[1]) soll die lichte Weite der Einströmungsspitze für den Wasserdampf 1 mm betragen. Die lichte Weite der Einleitungsröhre für den Wasserdampf beträgt zweckmäßig 4 mm. Die Flammen sind so zu regeln, daß die 200 ccm Destillat in 30—45 Minuten erhalten werden.

Nur bei stark essigstichigen Weinen, die sehr reich an Essigsäure sind, findet sich die Gesamtmenge der Essigsäure bisweilen nicht in den ersten 200 ccm Destillat. Wenn man nach Gewinnung der 200 ccm Destillat weiterdestilliert, so gehen stets kleine Mengen von Säuren über; sie bestehen aber bei gesunden Weinen hauptsächlich aus Milchsäure.

8. Bestimmung der nichtflüchtigen Säuren.

Die Menge der nichtflüchtigen Säuren im Wein, welche als Weinsteinsäure anzugeben sind, wird durch Rechnung gefunden.

Bedeutet:

a die Gramme freie Säuren in 100 ccm Wein, als Weinsteinsäure berechnet,

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 34, 274: 1895.

[2]) Den Wortlaut der amtlichen Anweisung siehe in: Karl Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines. Berlin 1896. S. 70.

[3]) Forschungsber. über Lebensmittel 4, 329: 1897.

b die Gramme flüchtige Säuren in 100 ccm Wein, als Essigsäure berechnet,

x die Gramme nichtflüchtige Säuren in 100 ccm Wein, als Weinsteinsäure berechnet,

so sind enthalten:

x = (a — 1,25 b) Gramm nichtflüchtige Säuren, als Weinsteinsäure berechnet, in 100 ccm Wein.

9. Bestimmung des Glycerins.

a) In Weinen mit weniger als 2 g Zucker in 100 ccm.

Man dampft 100 ccm Wein in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade auf etwa 10 ccm ein, versetzt den Rückstand mit etwa 1 g Quarzsand und so viel Kalkmilch von 40 % Kalkhydrat, daß auf je 1 g Extrakt 1,5—2 ccm Kalkmilch kommen, und verdampft fast bis zur Trockne. Der feuchte Rückstand wird mit etwa 5 ccm Alkohol von 96 Maßprozent versetzt, die an der Wand der Porzellanschale haftende Masse mit einem Spatel losgelöst und mit einem kleinen Pistill unter Zusatz kleiner Mengen Alkohol von 96 Maßprozent zu einem feinen Brei zerrieben. Spatel und Pistill werden mit Alkohol von gleichem Gehalte abgespült. Unter beständigem Umrühren erhitzt man die Schale auf dem Wasserbade bis zum Beginne des Siedens und gießt die trübe alkoholische Flüssigkeit durch einen kleinen Trichter in ein 100 ccm-Kölbchen. Der in der Schale zurückbleibende pulverige Rückstand wird unter Umrühren mit 10—12 ccm Alkohol von 96 Maßprozent wiederum heiß ausgezogen, der Auszug in das 100 ccm-Kölbchen gegossen und dieses Verfahren so lange wiederholt, bis die Menge der Auszüge etwa 95 ccm beträgt; der unlösliche Rückstand verbleibt in der Schale. Dann spült man das auf dem 100-ccm-Kölbchen sitzende Trichterchen mit Alkohol ab, kühlt den alkoholischen Auszug auf 15° C ab und füllt ihn mit Alkohol von 96 Maßprozent auf 100 ccm auf. Nach tüchtigem Umschütteln filtriert man den alkoholischen Auszug durch ein Faltenfilter in einen eingeteilten Glaszylinder. 90 ccm Filtrat werden in eine Porzellanschale übergeführt und auf dem heißen Wasserbade unter Vermeiden des lebhaften Siedens des Alkohols eingedampft. Der Rückstand wird mit kleinen Mengen absoluten Alkohols aufgenommen, die Lösung in einen eingeteilten Glaszylinder mit Stopfen gegossen und die Schale mit kleinen Mengen absoluten Alkohols nachgewaschen, bis die alkoholische Lösung genau 15 ccm beträgt. Zu der Lösung setzt man dreimal je 7,5 ccm absoluten Äther und schüttelt nach jedem Zusatz tüchtig durch. Der verschlossene Zylinder bleibt so lange stehen, bis die alkoholisch-ätherische Lösung ganz klar geworden ist; hierauf gießt man die Lösung in ein Wägegläschen mit eingeschliffenem Stopfen. Nachdem man den Glaszylinder und das Filter mit etwa 5 ccm einer Mischung von 1 Raumteil absolutem Alkohol und 1½ Raumteilen absolutem Äther nachgewaschen und die Waschflüssigkeit ebenfalls in das Wägegläschen gegossen hat, verdunstet man die alkoholisch-

ätherische Flüssigkeit auf einem heißen, aber nicht kochenden Wasserbade, wobei wallendes Sieden der Lösung zu vermeiden ist. Nachdem der Rückstand im Wägegläschen dickflüssig geworden ist, bringt man das Gläschen in einen Trockenkasten, zwischen dessen Doppelwandungen Wasser lebhaft siedet, läßt nach einstündigem Trocknen im Exsikkator erkalten und wägt.

Berechnung: Wurden a Gramm Glycerin gewogen, so sind enthalten:

$$x = 1{,}111 \, . \, a \text{ Gramm Glycerin in } 100 \text{ ccm Wein.}$$

b) In Weinen mit 2 g oder mehr Zucker in 100 ccm.

50 ccm Wein werden in einem geräumigen Kolben auf dem Wasserbade erwärmt und mit 1 g Quarzsand und so lange mit kleinen Mengen Kalkmilch versetzt, bis die zuerst dunkler gewordene Mischung wieder eine hellere Farbe und einen laugenhaften Geruch angenommen hat. Das Gemisch wird auf dem Wasserbade unter fortwährendem Umschütteln erwärmt. Nach dem Erkalten setzt man 100 ccm Alkohol von 96 Maßprozent zu, läßt den sich bildenden Niederschlag absitzen, filtriert die alkoholische Lösung ab und wäscht den Niederschag mit Alkohol von 96 Maßprozent aus. Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand nach der unter Nr. 9a gegebenen Vorschrift weiter behandelt.

Berechnung: Wurden a Gramm Glyzerin gewogen, so sind enthalten:

$$x = 2{,}222 \, . \, a \text{ Gramm Glcyerin in } 100 \text{ ccm Wein.}$$

Anmerkung. Wenn die Ergebnisse der Zuckerbestimmung nicht mitgeteilt sind, so ist stets anzugeben, ob der Glyceringehalt der Weine nach Nr. 9a oder 9b bestimmt worden ist.

Das vorstehende Verfahren der Glycerinbestimmung ist recht mangelhaft; einerseits sind beim Abdampfen der Flüssigkeiten Verluste an Glycerin unvermeidlich, andererseits gehen in die Alkohol-Äthermischung auch andere Stoffe über. Das analytische Weinglycerin enthält daher beträchtliche Mengen Nichtglycerin, namentlich das aus zuckerreichen Weinen gewonnene. Bezüglich der Vorschläge für andere Verfahren der Glycerinbestimmung vgl. K. Windisch, Chem. Untersuchung und Beurteilung des Weines, Berlin 1896, S. 80 und die neuere Literatur.

Von S. Zeisel und R. Fanto[1]) ist ein Verfahren zur Bestimmung des Glycerins im Wein angegeben worden, das auf der Überführung desselben in Isopropyljodid beruht und die Beachtung der Weinchemiker verdient.

10. Bestimmung des Zuckers.

Die Bestimmung des Zuckers geschieht gewichtsanalytisch mit Fehlingscher Lösung.

[1]) Zeitschr. f. landw. Versuchswesen Österreich 5, 729; 1902; Zeitschr. f. analyt. Chemie 42, 549; 1903; vgl. auch M. Stritar, Zeitschr. f. analyt. Chemie 42, 579; 1903; J. Schuch, Zeitschr. f. landw. Versuchswesen Österreich 7, 111; 1904.

Herstellung der erforderlichen Lösungen.

1. Kupfersulfatlösung. 69,278 g krystallisiertes Kupfersulfat werden mit Wasser zu 1 Liter gelöst.

2. Alkalische Seignettesalzlösung. 346 g Seignettesalz (Kaliumnatriumtartrat) und 103,2 g Natriumhydrat werden mit Wasser zu 1 Liter gelöst und die Lösung durch Asbest filtriert.

Die beiden Lösungen sind getrennt aufzubewahren.

Vorbereitung des Weines zur Zuckerbestimmung.

Zunächst wird der annähernde Zuckergehalt des zu untersuchenden Weines ermittelt, indem man von dem Extraktgehalt desselben die Zahl 2 abzieht. Weine, die hiernach höchstens 1 g Zucker in 100 ccm enthalten, können unverdünnt zur Zuckerbestimmung verwendet werden. Weine, die mehr als 1 g Zucker in 100 ccm enthalten, müssen dagegen so weit verdünnt werden, daß die verdünnte Flüssigkeit höchstens 1 g Zucker in 100 ccm enthält. Die für den annähernden Zuckergehalt gefundene Zahl (Extrakt weniger 2) gibt an, auf das wievielfache Maß man den Wein verdünnen muß, damit die Lösung nicht mehr als 1 % Zucker enthält. Zur Vereinfachung der Abmessung und Umrechnung rundet man die Zahl (Extrakt weniger 2) nach oben zu auf eine ganze Zahl ab. Die für die Verdünnung anzuwendende Menge Wein ist so auszuwählen, daß die Menge der verdünnten Lösung mindestens 100 ccm beträgt.

Ausführung der Bestimmung des Zuckers im Weine.

100 ccm Wein oder, bei einem Zuckergehalte von mehr als 1 %, 100 ccm eines in der vorher beschriebenen Weise verdünnten Weines werden in einem Meßkölbchen abgemessen, in eine Porzellanschale gebracht, mit Alkalilauge neutralisiert und im Wasserbade auf etwa 25 ccm eingedampft. Behufs Entfernung von Gerbstoff und Farbstoff fügt man zu dem entgeisteten Weinrückstande, sofern es sich um Rotweine oder erhebliche Mengen Gerbstoff enthaltende Weißweine handelt, 5—10 g gereinigte Tierkohle, rührt das Gemisch unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit einem Glasstabe gut um und filtriert die Flüssigkeit in das 100 ccm-Kölbchen zurück. Die Tierkohle wäscht man so lange mit heißem Wasser sorgfältig aus, bis das Filtrat nach dem Erkalten nahezu 100 ccm beträgt. Man versetzt dasselbe sodann mit 3 Tropfen einer gesättigten Lösung von Natriumcarbonat, schüttelt um und füllt die Mischung bei 15° C auf 100 ccm auf. Entsteht durch den Zusatz von Natriumcarbonat eine Trübung, so läßt man die Mischung 2 Stunden stehen und filtriert sie dann. Das Filtrat dient zur Bestimmung des Zuckers.

An Stelle der Tierkohle kann zur Entfernung von Gerbstoff und Farbstoff aus dem Weine auch Bleiessig benutzt werden. In diesem Falle verfährt man wie folgt: 160 ccm Wein werden in der vorher beschriebenen Weise neutralisiert und entgeistet und der entgeistete

Weinrückstand bei 15° C mit Wasser auf das ursprüngliche Maß wieder aufgefüllt. Hierzu setzt man 16 ccm Bleiessig, schüttelt um und filtriert. Zu 88 ccm des Filtrates fügt man 8 ccm einer gesättigten Natriumcarbonatlösung oder einer bei 20° C gesättigten Lösung von Natriumsulfat, schüttelt um und filtriert aufs neue. Das letzte Filtrat dient zur Bestimmung des Zuckers. Durch die Zusätze von Bleiessig und Natriumcarbonat ist das Volumen des Weines um $^1/_5$ vermehrt worden, was bei der Berechnung des Zuckergehaltes zu berücksichtigen ist.

a) Bestimmung des Invertzuckers.

In einer vollkommen glatten Porzellanschale werden 25 ccm Kupfersulfatlösung, 25 ccm Seignettesalzlösung und 25 ccm Wasser gemischt und auf einem Drahtnetz zum Sieden erhitzt. In die siedende Mischung läßt man aus einer Pipette 25 ccm des in der beschriebenen Weise vorbereiteten Weines fließen und kocht nach dem Wiederbeginne des lebhaften Aufwallens noch genau 2 Minuten. Man filtriert das ausgeschiedene Kupferoxydul unter Anwendung einer Saugpumpe sofort durch ein gewogenes Asbestfilterröhrchen und wäscht letzteres mit heißem Wasser und zuletzt mit Alkohol und Äther aus. Nachdem das Röhrchen mit dem Kupferoxydulniederschlag bei 100° C getrocknet ist, erhitzt man es stark bei Luftzutritt, verbindet das Röhrchen alsdann mit einem Wasserstoff-Entwickelungsapparate, leitet trockenen und reinen Wasserstoff hindurch und erhitzt das zuvor gebildete Kupferoxyd mit einer kleinen Flamme, bis dasselbe vollkommen zu metallischem Kupfer reduziert ist. Dann läßt man das Kupfer im Wasserstoffstrome erkalten und wägt. Die dem gewogenen Kupfer entsprechende Menge Invertzucker entnimmt man der als Anlage beigegebenen Tafel III [1]). (Die Reinigung des Asbestfilterröhrchens geschieht durch Auflösen des Kupfers in heißer Salpetersäure, Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther, Trocknen und Erhitzen im Wasserstoffstrome.)

b) Bestimmung des Rohrzuckers.

Man mißt 50 ccm des in der vorher beschriebenen Weise erhaltenen entgeisteten, alkalisch gemachten, gegebenenfalls von Gerbstoff und Farbstoff befreiten und verdünnten Weines mittels einer Pipette in ein Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt, neutralisiert genau mit Salzsäure, fügt sodann 5 ccm einer 1 proz. Salzsäure hinzu und erhitzt die Mischung eine halbe Stunde im siedenden Wasserbade. Dann neutralisiert man die Flüssigkeit genau, dampft sie im Wasserbade etwas ein, macht sie mit einer Lösung von Natriumcarbonat schwach alkalisch und filtriert sie durch ein kleines Filter in ein 50-ccm-Kölbchen, das man durch

---

[1]) Die Tafel III ist hier nicht mit abgedruckt; sie ist entnommen aus: E. Wein, Tabellen zur Zuckerbestimmung. Stuttgart 1888. Für die Kupfermengen von 10—89 mg wird die Tabelle für Traubenzucker (E. Wein, S. 2, Tabelle I), für größere Kupfermengen die Tabelle für Invertzucker (E. Wein, S. 14, Tabelle IV) verwendet, da letztere erst mit 90 mg Kupfer beginnt.

Nachwaschen bis zur Marke füllt. In 25 ccm der zuletzt erhaltenen Lösung wird, wie unter Nr. 10a angegeben, der Invertzuckergehalt bestimmt.

Berechnung: Man rechnet die nach der Inversion mit Salzsäure erhaltene Kupfermenge auf Gramme Invertzucker in 100 ccm Wein um. Bezeichnet man mit

a die Gramme Invertzucker in 100 ccm Wein, welche vor der Inversion mit Salzsäure gefunden wurden,

b die Gramme Invertzucker in 100 ccm Wein, welche nach der Inversion mit Salzsäure gefunden wurden,

so sind enthalten:

$$x = 0{,}95\ (b - a) \text{ Gramm Rohrzucker in 100 ccm Wein.}$$

Anmerkung. Es ist stets anzugeben, ob die Entfernung des Gerbstoffes und des Farbstoffes durch Kohle oder durch Bleiessig stattgefunden hat.

Hierzu ist folgendes zu bemerken:

1. Sehr zuckerreiche Süßweine kann man zur Verdünnung nicht abmessen, da sie an den Wandungen der Bürette teilweise hängen bleiben. Solche Weine wiegt man ab und berechnet das Volumen der abgewogenen Menge nach der Formel:

$$v = \frac{1{,}00228 \,.\, p}{d},$$

worin v das Volumen, p das Gewicht und d das spezifische Gewicht des Weines bedeuten.

2. Die Wirksamkeit der Tierkohle hängt wesentlich von ihrer Beschaffenheit ab. Zur Reinigung der käuflichen Tierkohle pulvert man sie fein, glüht sie stark und kocht sie wiederholt mit Salzsäure aus; dann wird sie mit Wasser bis zur Entfernung der Salzsäure ausgewaschen. Man bewahrt die gereinigte Tierkohle unter Wasser auf.

3. Die Verwendung von Bleiessig ist meist bequemer als die von Tierkohle. Zur Ausfällung des überschüssigen Bleies ist auch Natriumphosphat und Natriumoxalat empfohlen worden.

4. Da nur sehr wenige Weine Rohrzucker enthalten, kann man die Bestimmung des reduzierenden Zuckers häufig erheblich vereinfachen, indem man das Neutralisieren und Eindampfen der Weine unterläßt und die ursprünglichen Weine mit Bleiessig wie bei der Polarisation behandelt.

5. Statt das Kupferoxydul bzw. das daraus durch Oxydation gewonnene Kupferoxyd zu reduzieren und das metallische Kupfer zu wägen, ist vorgeschlagen worden, das Kupferoxyd direkt zur Wägung bringen; dieser Vorschlag verdient Beachtung, da er eine wesentliche Vereinfachung bedeutet und vergleichende Untersuchungen eine gute Übereinstimmung zwischen den aus dem metallischen Kupfer und dem Kupferoxyde abgeleiteten Zuckerwerten ergeben haben.

6. Nach P. Kulisch[1]) reicht bei Weinen, die vor der Zuckerbestimmung nicht verdünnt werden, der Zusatz von 5 ccm 1 proz. Salzsäure nicht zur völligen Inversion des Rohrzucker aus, da die Salzsäure sich mit den Alkalisalzen der organischen Säuren des Weines umsetzt und die freien organischen Säuren viel schwächer invertierend wirken als die Salzsäure. Nur für Weine, die mindestens auf das fünffache Volumen verdünnt werden, reicht die vorgeschriebene Menge Salzsäure. Für nicht verdünnte Weine empfiehlt Kulisch die Verwendung von 0,5—1 ccm Salzsäure von 25 %. Bei Verwendung solcher Salzsäuremengen wird oft etwas zu viel Zucker gefunden; einer Zunahme des Zuckers durch die

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie **10**, 45, 205; 1897.

Inversion um weniger als 0,03 % bei gewöhnlichen Weinen und 0,2 % bei Süßweinen ist keine Bedeutung beizulegen. Besser invertiert man mit Oxalsäure, und zwar verwendet man bei allen auf mehr als das Doppelte verdünnten Weinen 1 g, bei den übrigen 2 g krystallisierte Oxalsäure auf 50 ccm. W. Möslinger[1]) schlug vor, 75 ccm Süßwein mit 1,5 g Oxalsäure 20 Minuten bei 70° C zu erwärmen. Von W. Fresenius[2]) und M. Barth[3]) wurde das zollamtliche Verfahren zur Inversion des Rohrzuckers empfohlen. Dasselbe gibt auch nach des Verfassers Erfahrungen die besten Ergebnisse.

Außer dem im vorstehenden beschriebenen gewichtsanalytischen Verfahren wird der reduzierende Zucker häufig auch nach den maßanalytischen Verfahren von Soxhlet mit Fehlingscher Lösung oder von Sachsse mit alkalischer Kalium-Quecksilberjodidlösung[4]) bestimmt. Auch von J. Kjeldahl[5]) ist ein Verfahren zur Bestimmung reduzierender Zuckerarten angegeben worden, auf das hier nur hingewiesen werden kann. Vgl. auch oben S. 15 ff., 38, 57, 190 ff.

11. Polarisation.

Zur Prüfung des Weines auf sein Verhalten gegen das polarisierte Licht sind nur große genaue Apparate zu verwenden, an denen noch Zehntelgrade abgelesen werden können. Die Ergebnisse der Prüfung sind in Winkelgraden, bezogen auf eine 200 mm lange Schicht des ursprünglichen Weines, anzugeben. Die Polarisation ist bei 15° C auszuführen.

Ausführung der polarimetrischen Prüfung des Weines.

a) Bei Weißweinen. 60 ccm Wein werden in einem Meßzylinder mit 3 ccm Bleiessig versetzt, und der entstandene Niederschlag wird abfiltriert. Zu 31,5 ccm des Filtrates setzt man 1,5 ccm einer gesättigten Lösung von Natriumcarbonat, filtriert den entstandenen Niederschlag ab und polarisiert das Filtrat. Der von dem Weine eingenommene Raum ist durch die Zusätze um $^1/_{10}$ vermehrt worden, worauf Rücksicht zu nehmen ist.

b) Bei Rotweinen. 60 ccm Rotwein werden mit Alkali neutralisiert, im Wasserbade auf $^1/_3$ eingedampft, filtriert, auf das ursprüngliche Maß wieder aufgefüllt und mit 6 ccm Bleiessig versetzt. Man filtriert den Niederschlag ab, setzt zu 33 ccm des Filtrates 3 ccm einer gesättigten Lösung von Natriumcarbonat, filtriert den Niederschlag ab und polarisiert das Filtrat. Der von dem Rotweine eingenommene Raum ist durch die Zusätze um $^1/_5$ vermehrt worden.

Gelingt die Entfärbung eines Weines durch Behandlung mit Bleiessig nicht vollständig, so ist sie mittels Tierkohle auszuführen. Man mißt 50 ccm Wein in einem Meßkölbchen ab, führt ihn in eine Porzellanschale über, neutralisiert ihn genau mit einer Alkalilösung und verdampft den neutralisierten Wein auf etwa 25 ccm. Zu dem entgeisteten

---

[1]) Chem.-Ztg. **21**, 637; 1897.

[2]) Fresenius-Borgmann, Anleitung zur chem. Analyse des Weines. Wiesbaden 1898. S. 66.

[3]) Chem.-Ztg. **21**, 637; 1897.

[4]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **16**, 121; 1877 und **20**, 447; 1881.

[5]) Ebendort **35**, 444, 646; 1896.

Weinrückstande setzt man 5—10 g gereinigte Tierkohle, rührt unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit einem Glasstabe gut um und filtriert die Flüssigkeit ab. Die Tierkohle wäscht man so lange mit heißem Wasser sorgfältig aus, bis je nach der Menge des in dem Weine enthaltenen Zuckers das Filtrat 75 bis 100 ccm beträgt. Man dampft das Filtrat in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis zu 30—40 ccm ein, filtriert den Rückstand in das 50 ccm-Kölbchen zurück, wäscht die Porzellanschale und das Filter mit Wasser aus und füllt das Filtrat bis zur Marke auf. Das Filtrat wird polarisiert; eine Verdünnung des Weines findet bei dieser Vorbereitung nicht statt.

Nach C. Amthor[1]) ist es nicht gleichgültig, ob man den Wein mit Bleiessig oder mit Tierkohle entfärbt. Weine, die, mit Tierkohle behandelt, infolge eines Gehaltes an Gummi u. dergl. eine schwache Rechtsdrehung zeigen, werden nach der Behandlung mit Bleiessig, durch den diese Stoffe gefällt werden, oft schwach linksdrehend. Bleiessig verdient in der Regel vor der Tierkohle den Vorzug, da seine Verwendung bequemer ist. Bisweilen lassen sich jedoch stark gefärbte Rotweine mit Bleiessig nicht vollständig entfärben.

12. Nachweis des unreinen Stärkezuckers durch Polarisation.

a) Hat man bei der Zuckerbestimmung nach Nr. 10 höchstens 0,1 g reduzierenden Zucker in 100 ccm Wein gefunden, und dreht der Wein bei der gemäß Nr. 11 ausgeführten Polarisation nach links oder gar nicht oder höchstens 0,3° nach rechts, so ist dem Weine unreiner Stärkezucker nicht zugesetzt worden.

b) Hat man bei der Zuckerbestimmung nach Nr. 10 höchstens 0,1 g reduzierenden Zucker gefunden, und dreht der Wein mehr als 0,3° bis höchstens 0,6° nach rechts, so ist die Möglichkeit des Vorhandenseins von Dextrin in dem Weine zu berücksichtigen und auf dieses nach Nr. 19 zu prüfen. Ferner ist nach dem folgenden, unter Nr. 12 d beschriebenen Verfahren die Prüfung auf die unvergorenen Bestandteile des unreinen Stärkezuckers vorzunehmen.

c) Hat man bei der Zuckerbestimmung nach Nr. 10 höchstens 0,1 g Gesamtzucker in 100 ccm Wein gefunden, und dreht der Wein bei der Polarisation mehr als 0,6° nach rechts, so ist zunächst nach Nr. 19 auf Dextrin zu prüfen. Ist dieser Stoff in dem Weine vorhanden, so verfährt man zum Nachweis der unvergorenen Bestandteile des unreinen Stärkezuckers nach dem folgenden, unter Nr. 12 d beschriebenen Verfahren. Ist Dextrin nicht vorhanden, so enthält der Wein die unvergorenen Bestandteile des unreinen Stärkezuckers.

d) Hat man bei der Zuckerbestimmung nach Nr. 10 mehr als 0,1 g Gesamtzucker in 100 ccm Wein gefunden, so weist man den Zusatz unreinen Stärkezuckers auf folgende Weise nach.

α) 210 ccm Wein werden im Wasserbade auf $\frac{1}{3}$ eingedampft, bis zum ursprünglichen Maß mit Wasser aufgefüllt, in einem Kolben mit etwa 5 g gärkräftiger Bierhefe, die optisch aktive Bestandteile nicht

[1]) Zeitschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genußm. 2, 814; 1898.

enthält, versetzt und so lange bei 20—25° C stehen gelassen, bis die Gärung beendet ist.

β) Die vergorene Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen einer 20 proz. Kaliumacetatlösung versetzt und in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade unter Zusatz von Quarzsand zu einem dünnen Sirup verdampft. Zu dem Rückstande setzt man unter beständigem Umrühren allmählich 200 ccm Alkohol von 90 Maßprozent. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, wird der alkoholische Auszug in einen Kolben filtriert, Rückstand und Filter mit wenig Alkohol von 90 Maßprozent gewaschen und der Alkohol größtenteils abdestilliert. Der Rest des Alkohols wird verdampft und der Rückstand durch Wasserzusatz auf etwa 10 ccm gebracht. Hierzu setzt man 2—3 g gereinigte, in Wasser aufgeschlämmte Tierkohle, rührt mit einem Glasstab wiederholt tüchtig um, filtriert die entfärbte Flüssigkeit in einen kleinen eingeteilten Zylinder und wäscht die Tierkohle mit heißem Wasser aus, bis das auf 15° C abgekühlte Filtrat 30 ccm beträgt. Zeigt dasselbe bei der Polarisation eine Rechtsdrehung von mehr als 0,5°, so enthält der Wein die unvergorenen Bestandteile des unreinen Stärkezuckers. Beträgt die Drehung gerade + 0,5° oder nur wenig über oder unter dieser Zahl, so wird die Tierkohle aufs neue mit heißem Wasser ausgewaschen, bis das auf 15° C abgekühlte Filtrat 30 ccm beträgt. Die bei der Polarisation dieses Filtrats gefundene Rechtsdrehung wird der zuerst gefundenen hinzugezählt. Wenn das Ergebnis der zweiten Polarisation mehr als den fünften Teil der ersten beträgt, muß die Kohle noch ein drittes Mal mit 30 ccm heißem Wasser ausgewaschen und das Filtrat polarisiert werden.

Anmerkung. Die Rechtsdrehung kann auch durch gewisse Bestandteile mancher Honigsorten verursacht sein.

Bei gewöhnlichen Weinen kann die Polarisation bei Zimmertemperatur vorgenommen werden; in anderen Fällen bedient man sich einer Beobachtungsröhre mit Kühlmantel. Über die wichtigsten Polarisationsapparate vgl. H. Landolt, Das optische Drehungsvermögen organischer Stoffe und die praktische Anwendung desselben. 2. Auflage. Braunschweig 1897, Friedr. Vieweg & Sohn; Karl Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines. Berlin 1896, Julius Springer, S. 105—114.

L. Grünhut[1]) hat gezeigt, daß nicht immer, sobald ein Wein mehr als 0,1 g reduzierenden Zucker in 200 ccm enthält, zum Nachweise des unreinen Stärkezuckers eine Vergärung erforderlich ist. Berechnet man nach der Formel:

$$[\alpha]_D = \frac{100\,\alpha}{2\,(c - 0{,}1)},$$

worin α den Drehungsminkel im 200-mm-Rohre und c die Gramme Zucker in 100 ccm Wein bedeutet, die spezifische Drehung $[\alpha]_D$ des gesamten reduzierenden Zuckers im Weine, so ist die Gegenwart von unreinem Stärkezucker (sowie von Rohrzucker) ausgeschlossen, sobald $[\alpha]_D$ negativ und größer als — 45° ist; nur wenn der Wert von $[\alpha]_D$ positiv ist oder zwischen 0 und — 45° liegt, muß man zur Vergärung des Zuckers schreiten. Letztere führt man jetzt, wo im Handel rein gezüchtete Weinhefe zu haben ist, am besten mit dieser aus; hiervon genügen

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **36**, 168; 1897.

erheblich weniger als 5 g. Preßhefe darf nicht verwendet werden, da diese die schwer vergärbaren Anteile des unreinen Stärkezuckers zum Teil vergärt.

F. Wirthle[1]) wies nach, daß Weine, die weniger als 0,1 g Zucker in 100 ccm haben und eine Drehung von weniger als + 0,3° zeigen, doch unreinen Stärkezucker enthalten können.

13. Nachweis fremder Farbstoffe in Rotweinen.

Rotweine sind stets auf Teerfarbstoffe und auf ihr Verhalten gegen Bleiessig zu prüfen. Ferner ist in dem Weine ein mit Alaun und Natriumacetat gebeizter Wollfaden zu kochen und das Verhalten des auf der Wollfaser niedergeschlagenen Farbstoffes gegen Reagenzien zu prüfen. Die bei dem Nachweise fremder Farbstoffe im einzelnen befolgten Verfahren sind stets anzugeben.

Zum Nachweise fremder Farbstoffe in Rotweinen kann man sich folgender Verfahren dienen:

a) Nachweis von Teerfarbstoffen in Rotweinen[2]).

α) Wollprobe nach N. Arata[3]).

50—100 ccm Rotwein läßt man 10 Minuten mit 5—10 ccm einer 10proz. Kaliumsulfatlösung und 3—4 Fäden weißer, mit Alaun und Natriumacetat gebeizter Wolle in einer Porzellanschale oder einem Becherglase kochen; man nimmt dann die Wolle heraus und wäscht sie mit Wasser. Enthält der Wein einen Teerfarbstoff, so ist die Wolle mehr oder weniger rot gefärbt. Auch unverfälschte Rotweine färben die Wolle schwach rot. Nun behandelt man die ausgewaschene Wolle mit Ammoniak. War der Wein mit einer Teerfarbe gefärbt, so bleibt die Wolle entweder rot, oder sie nimmt eine gelbliche Farbe an, die nach dem Auswaschen des Ammoniaks mit Wasser wieder in Rot übergeht; bei Abwesenheit von Teerfarbstoffen geht die schwachrote Farbe der Wolle bei der Behandlung mit Ammoniak in ein schmutziges, grünliches Weiß über.

β) Orientierungsprobe mit Bleiessig.

Man versetzt 20 ccm Rotwein mit 10 ccm Bleiessig, erwärmt die Mischung schwach, schüttelt sie gut um und filtriert die Flüssigkeit ab. Ist das Filtrat rot gefärbt, so liegt der Verdacht vor, daß der Rotwein mit Teerfarben gefärbt ist; es ist indessen zu beachten, daß auch sehr tief gefärbte südländische Rotweine ein gefärbtes Filtrat geben können. Das rot gefärbte Filtrat kann der Behandlung mit Amylalkohol (nach δ) unterworfen werden.

γ) Ausschütteln des Weines mit Äther nach dem Übersättigen mit Ammoniak.

100 ccm Wein werden nach Zusatz von 5 ccm Ammoniak mit 30 ccm Äther ausgeschüttelt. Von der ätherischen Schicht hebt man mit einer Pipette 20 ccm klar ab und verdunstet den Äther in einem Porzellanschälchen über einem 5 cm langen Faden weißer Wolle. Ist die Wollprobe nach dem Abdunsten des ätherischen Auszuges rot gefärbt, so sind Teerfarbstoffe in dem Weine enthalten.

δ) Ausschütteln des mit Ammoniak übersättigten Weines mit Amylalkohol.

Man schüttelt 100 ccm des mit Ammoniak übersättigten Weines mit 30 ccm Amylalkohol aus. Ist der amylalkoholische Auszug rot gefärbt, so sind Teerfarbstoffe vorhanden.

---

[1]) Chem.-Ztg. 27, 246; 1903.

[2]) Im wesentlichen nach A. Hasterlik, Mitteil. a. d. Pharm. Institute u. Labor. f. angew. Chemie der Universität Erlangen 1889, Heft 2, 51. Vgl. auch Karl Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines. Berlin 1896. S. 155—162.

[3]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 28, 639; 1889.

ε) Die Schüttelprobe mit gelbem Quecksilberoxyd nach Cazeneuve[1]).

10 ccm Wein werden in der Kälte mit 0,2 g gelbem Quecksilberoxyd eine Minute lang geschüttelt; nachdem das Quecksilberoxyd sich abgesetzt hat, wird die Flüssigkeit durch ein drei- oder vierfaches angefeuchtetes Filter filtriert. Weitere 10 ccm Wein werden mit 0,2 g gelbem Quecksilberoxyd einmal aufgekocht und dann eine Minute lang geschüttelt; nach dem vollständigen Absetzen des Quecksilberoxydes wird die Flüssigkeit durch ein drei- oder vierfaches Filter filtriert. Ist das Filtrat trübe und grau, so hat man nicht lange genug geschüttelt oder aufgekocht oder das Quecksilberoxyd sich nicht genügend absetzen lassen; in diesem Falle wiederholt man den Versuch. Ein klares, aber gefärbtes Filtrat zeigt die Gegenwart von Teerfarben an. Ist das Filtrat ungefärbt, so können doch noch Teerfarbstoffe in dem Weine vorhanden sein; denn einige Teerfarbstoffe werden, ebenso wie der Rotweinfarbstoff und die übrigen Pflanzenfarbstoffe, durch Quecksilberoxyd zurückgehalten.

Nach G. Comboni[2]) muß man bei tief gefärbten südländischen Rotweinen 2—3 g frisch gefälltes Quecksilberoxyd auf 10 ccm Wein verwenden, um sie vollständig zu entfärben. Weine aus amerikanischen Reben werden durch Quecksilberoxyd überhaupt nicht entfärbt.

b) Nachweis von fremden Pflanzenfarbstoffen in Rotweinen.

Von Pflanzenfarbstoffen läßt sich nur der Kermesbeerfarbstoff (von Phytolacca decandra) mit einiger Sicherheit nachweisen, die Verfahren zum Nachweise anderer Pflanzenfarbstoffe (Heidelbeer-, Holunderbeerfarbstoff usw.) sind sehr unsicher.

Zur Prüfung der Weine auf den Farbstoff der Kermesbeeren dienen folgende beide Verfahren.

1. Nachweis des Kermesbeerfarbstoffes mit Bleiessig. 20 ccm Wein werden mit 5 ccm Bleiessig versetzt; bei Gegenwart des Kermesbeerfarbstoffes entsteht ein charakteristischer rotvioletter Niederschlag.

2. Nachweis des Kermesbeerfarbstoffes mit Alaun und Natriumcarbonat nach J. Macagno[3]) und R. Heise[4]). 20 ccm Wein werden mit 10 ccm einer 10 proz. Kali-Alaun-Lösung und dann mit soviel 10 proz. Sodalösung versetzt, daß die Mischung neutral oder höchstens ganz schwach alkalisch, keinesfalls aber sauer reagiert; man gebraucht hierzu ungefähr 10 ccm Sodalösung. Man schüttelt die Mischung um und filtriert. Bei Gegenwart des Kermesbeerfarbstoffes ist das Filtrat rot gefärbt. Nur der Farbstoff der roten Rübe verhält sich gegen Alaun und Sodalösung ebenso wie der Kermesbeerfarbstoff.

Mit dem rot gefärbten Filtrate führt man noch folgende Identitätsreaktionen auf Kermesbeerfarbstoff aus:

1. Auf Zusatz von Alkalien wird die rote Flüssigkeit rein gelb (die anderen pflanzlichen Farbstoffe werden grün).

2. Auf Zusatz einer konzentrierten Lösung von Natriumbisulfit zu der mit Essigsäure angesäuerten Flüssigkeit bleibt die rote Farbe bestehen (die anderen Farbstoffe werden sofort entfärbt).

3. Beim Ausschütteln des Filtrates mit Amylalkohol geht keine Spur des Farbstoffes in den Amylalkohol.

Einen Zusatz von Kirschwein zum Rotwein kann man bisweilen durch Prüfung des Weines auf Blausäure feststellen. Man destilliert von 25 ccm Rotwein 2 ccm ab und prüft das Destillat mit Guajaktinktur und Kupfersulfat; eine Blaufärbung zeigt Blausäure an[5]).

---

[1]) Compt. rend. **102**, 52; 1886.

[2]) Staz. speriment. agr. ital. **31**, 490; 1898.

[3]) Atti della R. Stazione Chimico-Agraria Sperimentale di Palermo; Rapporto dei lavori dal 1881 al Marzo 1884. Palermo 1886, 55.

[4]) Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte **11**, 513; 1895.

[5]) K. Windisch, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **4**, 817; 1901.

14. Bestimmung der Gesamtweinsteinsäure, der freien Weinsteinsäure, des Weinsteins und der an alkalische Erde gebundenen Weinsteinsäure.

a) Bestimmung der Gesamtweinsteinsäure.

Man setzt zu 100 ccm Wein in einem Becherglase 2 ccm Eisessig, 0,5 ccm einer 20 proz. Kaliumacetatlösung und 15 g gepulvertes reines Chlorkalium. Letzteres bringt man durch Umrühren nach Möglichkeit in Lösung und fügt dann 15 ccm Alkohol von 95 Maßprozent hinzu. Nachdem man durch starkes, etwa 1 Minute anhaltendes Reiben des Glasstabes an der Wand des Becherglases die Abscheidung des Weinsteines eingeleitet hat, läßt man die Mischung wenigstens 15 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und filtriert dann den krystallinischen Niederschlag ab. Hierzu bedient man sich eines Goochschen Platin- oder Porzellantiegels mit einer dünnen Asbestschicht, welche mit einem Platindrahtnetze von mindestens $^1/_2$ mm weiten Maschen bedeckt ist, oder einer mit Papierfilterstoff bedeckten Wittschen Porzellansiebplatte; in beiden Fällen wird die Flüssigkeit mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Zum Auswaschen des krystallinischen Niederschlags dient ein Gemisch von 15 g Chlorkalium, 20 ccm Alkohol von 95 Maßprozent und 100 ccm destilliertem Wasser. Das Becherglas wird etwa dreimal mit wenigen Kubikzentimetern dieser Lösung abgespült, wobei man jedesmal gut abtröpfeln läßt. Sodann werden Filter und Niederschlag durch etwa dreimaliges Abspülen und Aufgießen von wenigen Kubikzentimetern der Waschflüssigkeit ausgewaschen; von letzterer dürfen im ganzen nicht mehr als 20 ccm gebraucht werden. Der auf dem Filter gesammelte Niederschlag wird darauf mit siedendem, alkalifreiem, destilliertem Wasser in das Becherglas zurückgespült und die erhaltene bis zum Kochen erhitzte Lösung in der Siedehitze mit $^1/_4$ Normal-Alkalilauge unter Verwendung von empfindlichem blauviolettem Lackmuspapier titriert.

Berechnung. Wurden bei der Titration a ccm $^1/_4$ Normal-Alkalilauge verbraucht, so sind enthalten:

$x = 0{,}0375\ (a + 0{,}6)$ Gramm Gesamtweinsteinsäure in 100 ccm Wein.

b) Bestimmung der freien Weinsteinsäure.

50 ccm eines gewöhnlichen ausgegorenen Weines bzw. 25 ccm eines erhebliche Mengen Zucker enthaltenden Weines werden in der unter Nr. 4 (S. 231) vorgeschriebenen Weise in einer Platinschale verascht. Die Asche wird vorsichtig mit 20 ccm $^1/_4$ Normalsalzsäure versetzt und nach Zusatz von 20 ccm destilliertem Wasser über einer kleinen Flamme bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Die heiße Flüssigkeit wird mit $^1/_4$ Normal-Alkalilauge unter Verwendung von empfindlichem blauviolettem Lackmuspapier titriert.

Berechnung. Wurden a ccm Wein angewandt und bei der Titration b ccm $^1/_4$ Normal-Alkalilauge verbraucht, enthält ferner der Wein

c Gramm Gesamtweinsteinsäure in 100 ccm (nach Nr. 14 a bestimmt), so sind enthalten:

$$x = c - \frac{3,75\ (20 - b)}{a}$$ Gramm freie Weinsteinsäure in 100 ccm Wein.

c) Bestimmung des Weinsteins.

50 ccm eines gewöhnlichen, ausgegorenen Weines bzw. 25 ccm eines erhebliche Mengen Zucker enthaltenden Weines werden in der unter Nr. 4 (S. 231) vorgeschriebenen Weise in einer Platinschale verascht. Die Asche wird mit heißem, destilliertem Wasser ausgelaugt, die Lösung durch ein kleines Filter filtriert und die Schale sowie das Filter mit heißem Wasser sorgfältig ausgewaschen. Der wäßrige Aschenauszug wird vorsichtig mit 20 ccm $^1/_4$ Normal-Salzsäure versetzt und über einer kleinen Flamme bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Die heiße Lösung wird mit $^1/_4$ Normal-Alkalilauge unter Verwendung von empfindlichem blauviolettem Lackmuspapier titriert.

Berechnung. Wurden d ccm Wein angewandt und bei der Titration e ccm $^1/_4$ Normal-Alkalilauge verbraucht, enthält ferner der Wein c Gramm Gesamtweinsteinsäure in 100 ccm (nach Nr. 14a bestimmt), so berechnet man zunächst den Wert von n aus nachstehender Formel:

$$n = 26,67\ c - \frac{100\ (20 - e)}{d}.$$

α) Ist n gleich Null oder negativ, so ist sämtliche Weinsteinsäure in der Form von Weinstein in dem Wein vorhanden; dann sind enthalten:

$x = 1,2533 \,.\, c$ Gramm Weinstein in 100 ccm Wein.

β) Ist n positiv, so sind enthalten:

$$x = \frac{4,7\ (20 - e)}{d}$$ Gramm Weinstein in 100 ccm Wein.

d) Bestimmung der an alkalische Erden gebundenen Weinsteinsäure.

Die Menge der an alkalische Erden gebundenen Weinsteinsäure wird aus den bei der Bestimmung des Weinsteins (unter Nr. 14c) gefundenen Zahlen berechnet. Haben c, d und e dieselbe Bedeutung wie dort und ist

α) n gleich Null oder negativ gefunden worden, so ist an alkalische Erden gebundene Weinsteinsäure in dem Weine nicht enthalten.

β) Ist n positiv gefunden worden und freie Weinsteinsäure vorhanden, so ist

$$x = \frac{3,75\ (e - b)}{d}$$ Gramm an alkalische Erden gebundene Weinsteinsäure in 100 ccm Wein.

γ) Ist n positiv gefunden worden und freie Weinsteinsäure nicht vorhanden, so sind

$$x = e - \frac{3{,}75\ (20 - e)}{d}$$ Gramm an alkalische Erden gebundene

Weinsteinsäure in 100 ccm Wein.

Bezüglich der den vorstehenden Formeln zugrunde liegenden Überlegungen muß auf die Spezialwerke über Weinanalyse[1]) verwiesen werden, da ihre Ableitung im einzelnen hier einen zu großen Raum in Anspruch nehmen würde.

Es sei nur folgendes bemerkt: a) Zur Bestimmung der Gesamtweinsteinsäure wird etwa vorhandene freie Weinsteinsäure durch Zusatz von Kaliumacetat in Weinstein übergeführt, dieser zum Auskrystallisieren gebracht, filtriert und titriert; der Faktor 0,6 in der Formel unter a) dient als Korrektion für die Löslichkeit des Weinsteins in der Waschflüssigkeit. b) Die freie Weinsteinsäure ist der Teil der Gesamtweinsteinsäure, der durch die Gesamtalkalität der Asche nicht zu sauren Salzen (Bitartraten) gebunden ist. c) Als Weinstein wird die Weinsteinsäuremenge berechnet, die der wasserlöslichen Alkalität entspricht, soweit die vorhandene Gesamtweinsteinsäure dazu ausreicht. d) Als an alkalische Erden gebundene Weinsteinsäure wird die Menge Weinsteinsäure in Rechnung gesetzt, die nach Abzug der freien Weinsteinsäure und des Weinsteins von der Gesamtweinsteinsäure übrig bleibt; sie entspricht der in Wasser unlöslichen Alkalität der Asche, sofern die Gesamtweinsteinsäure dazu ausreicht.

Bei hohem Weinsäuregehalt reichen 0,5 ccm einer 20 proz. Kaliumacetatlösung nicht aus; durch größere Mengen von Sulfaten im Wein wird nach Kulisch die Fällung des Weinsteins beeinträchtigt. Bei Mosten setze man zur Fällung des Weinsteins nicht 15, sondern 20 ccm Alkohol zu. Bei Mosten ist das Verfahren überhaupt unsicherer als bei Weinen mit normalem Säuregehalt. Unsicher ist auch die Trennung der wasserlöslichen und der unlöslichen Aschenalkalität infolge der Löslichkeit gewisser Aschenbestandteile in heißem Wasser[2]), sowie überhaupt die ganzen Grundlagen der Berechnungsweise.

Das Verfahren rührt von A. Halenke und W. Möslinger[3]) her und ist von P. Kulisch[4]) eingehend geprüft worden; die zahlreichen übrigen Verfahren zur Bestimmung der freien Weinsteinsäure und des Weinsteins sind ungenau.

15. Bestimmung der Schwefelsäure in Weißweinen.

Das unter Nr. 5 (S. 231) für Rotweine angegebene Verfahren zur Bestimmung der Schwefelsäure gilt auch für Weißweine.

16. Bestimmung der schwefligen Säure.

Zur Bestimmung der schwefligen Säure bedient man sich folgender Vorrichtung. Ein Destillierkolben von 400 ccm Inhalt wird mit einem zweimal durchbohrten Stopfen verschlossen, durch welchen zwei Glasröhren in das Innere des Kolbens führen. Die erste Röhre reicht bis

[1]) Karl Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines. Berlin 1896, Julius Springer. S. 129—132; W. Fresenius. Borgmanns Anleitung zur chemischen Analyse des Weines. Wiesbaden 1898, C. W. Kreidel. S. 39—45.

[2]) P. Kulisch, Zeitschr. f. angew. Chemie 12, 6; 1899; W. Fresenius und L. Grünhut, Zeitschr. f. analyt. Chemie 38, 47; 1899.

[3]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 34, 279; 1894.

[4]) Zeitschr. f. angew. Chemie 11, 1143; 1898.

auf den Boden des Kolbens, die zweite nur bis in den Hals. Die letztere Röhre führt zu einem Liebigschen Kühler, an diesen schließt sich luftdicht mittels durchbohrten Stopfens eine kugelig aufgeblasene U-Röhre (sog. Peligotsche Röhre).

Man leitet durch das bis auf den Boden des Kolbens führende Rohr Kohlensäure, bis alle Luft aus dem Apparate verdrängt ist, bringt dann in die Peligotsche Röhre 50 ccm Jodlösung (erhalten durch Auflösen von 5 g reinem Jod und 7,5 g Jodkalium in Wasser zu 1 Liter), lüftet den Stopfen des Destillierkolbens und läßt 100 ccm Wein aus einer Pipette in den Kolben fließen, ohne das Einströmen der Kohlensäure zu unterbrechen. Nachdem noch 5 g sirupdicke Phosphorsäure zugegeben sind, erhitzt man den Wein vorsichtig und destilliert ihn, unter stetigem Durchleiten von Kohlensäure, zur Hälfte ab.

Man bringt nunmehr die Jodlösung, die noch braungefärbt sein muß, in ein Becherglas, spült die Peligotsche Röhre gut mit Wasser aus, setzt etwas Salzsäure zu, erhitzt das ganze kurze Zeit und fällt die durch Oxydation der schwefligen Säure entstandene Schwefelsäure mit Chlorbaryum. Der Niederschlag von Baryumsulfat wird genau in der unter Nr. 5 vorgeschriebenen Weise weiter behandelt.

Berechnung: Wurden a Gramm Baryumsulfat gewogen, so sind:

$$x = 0{,}2748 \cdot a \text{ Gramm schweflige Säure } (SO_2) \text{ in } 100 \text{ ccm Wein.}$$

Anmerkung 1. Der Gesamtgehalt der Weine an schwefliger Säure kann auch nach dem folgenden Verfahren bestimmt werden. Man bringt in ein Kölbchen von ungefähr 200 ccm Inhalt 25 ccm Kalilauge, die etwa 56 g Kaliumhydrat im Liter enthält, und läßt 50 ccm Wein so zu der Lauge fließen, daß die Pipettenspitze während des Auslaufens in die Kalilauge taucht. Nach mehrmaligem vorsichtigen Umschwenken läßt man die Mischung 15 Minuten stehen. Hierauf fügt man zu der alkalischen Flüssigkeit 10 ccm verdünnte Schwefelsäure (erhalten durch Mischen von 1 Teil Schwefelsäure mit 3 Teilen Wasser) und einige ccm Stärkelösung und titriert die Flüssigkeit mit $^1/_{50}$ Normal-Jodlösung; man läßt die Jodlösung hierbei rasch, aber vorsichtig so lange zutropfen, bis die blaue Farbe der Jodstärke nach 4- bis 5 maligem Umschwenken noch kurze Zeit anhält.

Berechnung der gesamten schwefligen Säure. Wurden auf 50 ccm Wein a ccm $^1/_{50}$ Normal-Jodlösung verbraucht, so sind enthalten:

$$x = 0{,}00128 \cdot a \text{ Gramm gesamte schweflige Säure } (SO_2) \text{ in } 100 \text{ ccm Wein.}$$

Zufolge neuerer Erfahrungen ist ein Teil der schwefligen Säure im Weine an organische Bestandteile gebunden, ein anderer in freiem Zustande oder als Alkalibisulfit im Weine vorhanden. Die Bestimmung der freien schwefligen Säure geschieht nach folgendem Verfahren. Man leitet durch ein Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt 10 Minuten lang Kohlensäure, entnimmt dann aus der frisch entkorkten Flasche mit einer Pipette 50 ccm Wein und läßt diese in das mit Kohlensäure gefüllte Kölbchen fließen. Nach Zusatz von 5 ccm verdünnter Schwefelsäure

wird die Flüssigkeit in der vorher beschriebenen Weise mit $^1/_{50}$ Normal-Jodlösung titriert.

Der Unterschied der gesamten schwefligen Säure und der freien schwefligen Säure ergibt den Gehalt des Weines an schwefliger Säure, die an organische Weinbestandteile gebunden ist.

Anmerkung 2. Wurde der Gesamtgehalt an schwefliger Säure nach dem in der Anmerkung 1 beschriebenen Verfahren bestimmt, so ist dies anzugeben. Es ist wünschenswert, daß in jedem Falle die freie bzw. die an organische Bestandteile gebundene schweflige Säure bestimmt wird.

Die schweflige Säure kommt durch das Schwefeln der Fässer (und des Weines selbst) in den Wein. Sie bleibt beim Lagern nur zu einem sehr geringen Teile unverändert; ein Teil wird zu Schwefelsäure oxydiert, die größte Menge aber geht Verbindungen mit den in jedem Weine enthaltenen Aldehyden, in zuckerhaltigen Weinen auch mit Zucker ein, die durch Jod nicht mehr direkt oxydiert werden[1]).

17. Bestimmung des Saccharins.

Man verdampft 100 ccm Wein unter Zusatz von ausgewaschenem grobem Sand in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade, versetzt den Rückstand mit 1—2 ccm einer 30 proz. Phosphorsäurelösung und zieht ihn unter beständigem Auflockern mit einer Mischung von gleichen Raumteilen Äther und Petroleumäther bei mäßiger Wärme aus. Man filtriert die Auszüge durch gereinigten Asbest in einen Kolben und fährt mit dem Ausziehen fort, bis man 200—250 ccm Filtrat erhalten hat. Hierauf destilliert man den größten Teil der Äther-Petroleumäthermischung im Wasserbade ab, führt die rückständige Lösung aus dem Kolben in eine Porzellanschale über, spült den Kolben mit Äther gut nach, verjagt dann Äther und Petroleumäther völlig und nimmt den Rückstand mit einer verdünnten Lösung von Natriumcarbonat auf. Man filtriert die Lösung in eine Platinschale, verdampft sie zur Trockne, mischt den Trockenrückstand mit der 4- bis 5 fachen Menge festem Natriumcarbonat und trägt dieses Gemisch allmählich in schmelzenden Kalisalpeter ein. Man löst die weiße Schmelze in Wasser, säuert sie vorsichtig (mit aufgelegtem Uhrglase) in einem Becherglase mit Salzräure an und fällt die aus dem Saccharin entstandene Schwefelsäure mit Chlorbaryum in der unter Nr. 5 vorgeschriebenen Weise.

Berechnung: Wurden bei der Verarbeitung von 100 ccm Wein a Gramm Baryumsulfat gewonnen, so sind enthalten:

$$x = 0{,}7857 \cdot a \text{ Gramm Saccharin in 100 ccm Wein.}$$

Der süß schmeckende Bestandteil der Handelssaccharinsorten ist das Benzoesäuresulfimid oder die Anhydroorthosulfaminbenzoesäure:

$$C_6H_4 <^{CO}_{SO_2}> NH.$$

Bevor man zur quantitativen Bestimmung des Saccharins schreitet, überzeugt man sich zunächst von der Anwesenheit des Saccharins in dem zu untersuchenden Weine. Zu dem Zwecke zieht man den Verdampfungsrückstand des

[1]) Vgl. W. Kerp, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 21, 141; 1904.

Weines in der vorher angegebenen Weise mit der Äther-Petroleumäthermischung aus, verdampft das Äthergemisch und prüft den Rückstand auf Saccharin. Hierzu gibt es mehrere Verfahren:

1. Durch den Geschmack. Das Saccharin gibt sich durch seinen intensiv süßen Geschmack selbst in kleinen Mengen scharf zu erkennen. Der süße Geschmack ist aber kein sicherer Beweis für die Anwesenheit von Saccharin, da auch etwa vorhandenes Dulcin in gleicher Weise dem Weine entzogen wird.

2. Durch Überführen des Saccharins in Salicylsäure und Nachweisen der letzteren nach C. Schmitt und Pinette[1]). Man versetzt den Rückstand mit Natronlauge, trocknet die Mischung auf dem Wasserbade und erhitzt den Rückstand ½ Stunde im Öl- oder Luftbade auf 250° C; durch das Erhitzen mit Natron wird das Saccharin in Salicylsäure übergeführt. Man löst den Rückstand in Wasser, säuert die Lösung mit Schwefelsäure an, schüttelt sie mit Äther aus, verdampft den Äther vollständig und prüft den Rückstand mit verdünnter Eisenchloridlösung auf Salicylsäure. Enthält der Wein selbst schon Salicylsäure, so ist das Verfahren nicht anwendbar. Bei Verwendung von Kali anstatt Natron entsteht aus dem Saccharin keine Salicylsäure.

Findet man nach dem offiziellen Verfahren nur sehr kleine Mengen Schwefelsäure, so dürfte noch nicht der Schluß auf die Gegenwart von Saccharin zulässfg sein, da auch andere schwefelhaltige Extraktbestandteile unter Umständen in Spuren in den ätherischen Auszug übergehen können; hier ist nur der qualitative Nachweis des Saccharins maßgebend. Die Reagenzien sind auf Schwefelsäure zu prüfen.

18. Nachweis der Salicylsäure.

50 ccm Wein werden mit 50 ccm eines Gemisches aus gleichen Raumteilen Äther und Petroleumäther versetzt und mit der Vorsicht häufig umgeschüttelt, daß keine Emulsion entsteht, aber doch eine genügende Mischung der Flüssigkeiten stattfindet. Hierauf gießt man das Flüssigkeitsgemisch in einen Scheidetrichter, hebt die Äther-Petroleumätherschicht ab, filtriert sie durch ein trockenes Filter, verdunstet das Äthergemisch auf dem Wasserbade und versetzt den Rückstand mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung. Eine rotviolette Färbung zeigt die Gegenwart von Salicylsäure an.

Entsteht dagegen eine schwarze oder dunkelbraune Färbung, so versetzt man die Mischung mit einem Tropfen Salzsäure, nimmt sie mit Wasser auf, schüttelt die Lösung mit Äther-Petroleumäther aus und verfährt mit dem Auszuge nach der oben angegebenen Vorschrift.

Über die quantitative Bestimmung der Salicylsäure vgl. die Abhandlungen von W. Fresenius und L. Grünhut[2]) sowie J. Messinger[3]).

19. Nachweis von arabischem Gummi und Dextrin.

Man versetzt 4 ccm Wein mit 10 ccm Alkohol von 96 Maßprozent. Entsteht hierbei nur eine geringe Trübung, welche sich in Flocken absetzt, so ist weder Gummi noch Dextrin anwesend. Entsteht dagegen ein klumpiger zäher Niederschlag, der zum Teil zu Boden fällt, zum Teil an den Wandungen des Gefäßes hängen bleibt, so muß der Wein nach dem folgenden Verfahren geprüft werden.

---

[1]) Repert. analyt. Chemie 7, 437; 1887.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 38, 292; 1899.
[3]) Journ. f. prakt. Chemie [2], 61, 237; 1900.

100 ccm Wein werden auf etwa 5 ccm eingedampft und unter Umrühren so lange mit Alkohol von 90 Maßprozent versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Nach 2 Stunden filtriert man den Niederschlag ab, löst ihn in 30 ccm Wasser und führt die Lösung in ein Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt über. Man fügt 1 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,12 hinzu, verschließt das Kölbchen mit einem Stopfen, durch welchen ein 1 Meter langes, beiderseits offenes Rohr führt, und erhitzt das Gemisch 3 Stunden im kochenden Wasserbade. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit mit einer Sodalösung alkalisch gemacht, auf ein bestimmtes Maß verdünnt, und der entstandene Zucker mit Fehlingscher Lösung nach dem unter Nr. 10 (S. 234) beschriebenen Verfahren bestimmt. Der Zucker ist aus zugesetztem Dextrin oder arabischem Gummi gebildet worden; Weine ohne diese Zusätze geben, in der beschriebenen Weise behandelt, höchstens Spuren einer Zuckerreaktion.

Dextrin und Gummi unterscheiden sich dadurch, daß arabisches Gummi linksdrehend, Dextrin stark rechtsdrehend ist; arabisches Gummi wird durch Bleiessig aus seinen Lösungen gefällt, Dextrin nicht.

20. Bestimmung des Gerbstoffs.

a) Schätzung des Gerbstoffs.

In 100 ccm von Kohlensäure befreitem Weine werden die freien Säuren mit einer titrierten Alkalilösung bis auf 0,5 g in 100 ccm Wein abgestumpft, sofern die Bestimmung nach Nr. 6 (S. 232) einen höheren Betrag ergeben hat. Nach Zugabe von 1 ccm einer 40 proz. Natriumacetatlösung läßt man eine 10 proz. Eisenchloridlösung tropfenweise so lange hinzufließen, bis kein Niederschlag mehr entsteht. 1 Tropfen der 10 proz. Eisenchloridlösung genügt zur Ausfällung von 0,05 g Gerbstoff.

b) Bestimmung des Gerbstoffgehaltes.

Die Bestimmung des Gerbstoffes kann nach einem der üblichen Verfahren erfolgen; das angewandte Verfahren ist in jedem Falle anzugeben.

Zur quantitativen Bestimmung des Gerbstoffs werden hauptsächlich folgende Verfahren angewandt.

1. Bestimmung des Gerbstoffs und des Farbstoffs nach dem Oxydationsverfahren von Neubauer - Löwenthal[1]). Zurzeit das beste und empfehlenswerteste Verfahren; beschrieben unten S. 317 ff.

2. Kolorimetrische Bestimmung des Gerbstoffs nach M. Barth[2]). In Abänderung eines älteren Verfahrens von Neßler und Barth[3]) empfahl Barth ein kolorimetrisches Verfahren zur Bestimmung des Gerbstoffs.

---

[1]) Annal. Önol. 2, 1; 1873; Karl Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines, Berlin 1896, S. 165.

[2]) Zeitschr. f. Unters. der Nahr.- und Genußm. 2, 115; 1899.

[3]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 22, 515; 1893; Karl Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines, Berlin, 1896, S. 170.

Als Urflüssigkeit dient eine Lösung von 0,05 g reinstem Tannin, 0,20 g Essigsäure und 6 g Alkohol in 100 ccm. Dann stellt man aus einem alkoholischen Traubenkernauszuge eine Flüssigkeit her, die 0,2 g Essigsäure in 100 ccm enthält und mit 10 proz. Eisenchloridlösung (5 Tropfen auf 10 ccm Flüssigkeit) eine gleich starke Färbung gibt wie die vorher genannte Tanninlösung. Diese Vergleichsflüssigkeit verdünnt man dann zur Herstellung von Vergleichstypen in der Weise, daß die Flüssigkeiten stets 0,2 g Essigsäure in 100 ccm enthalten. Der zu untersuchende Wein wird mit Lauge abgestumpft, bis sein Säuregehalt nur noch 0,2 g in 100 ccm beträgt. Ist der Gerbstoffgehalt des Weines größer als 0,05 g in 100 ccm, so ist der Wein soweit zu verdünnen; der Säuregehalt muß bei starker Verdünnung des Weines, wenn nötig, durch Essigsäurezusatz bis auf 0,2 g in 100 ccm wieder erhöht werden. Zur Ausführung der kolorimetrischen Bestimmung dienen besondere Röhrchen (von C. Desaga in Heidelberg zu beziehen).

21. Bestimmung des Chlors [1]).

50 ccm Wein werden alkalisch gemacht und verascht; in der Asche wird das Chlor gewichtsanalytisch als Chlorsilber bestimmt.

22. Bestimmung der Phosphorsäure [1]).

50 ccm Wein werden in einer Platinschale mit 0,5 bis 1 g eines Gemisches von 1 Teil Salpeter und 3 Teilen Soda versetzt und verdampft. Der Rückstand wird verkohlt, die Kohle mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen, der Auszug abfiltriert, die Kohle wiederholt ausgewaschen und schließlich samt dem Filter verascht. In der Asche wird die Phosphorsäure mit Molybdänlösung gefällt und als Magnesiumpyrophosphat gewogen (vgl. Bd. III. S. 15 ff.).

Süßweine, deren direkte Veraschung mit Soda und Salpeter unbequem ist, können nach einem Vorschlage von W. Fresenius[2]) auch mit einer Spur reiner Weinhefe geimpft und vergoren werden; die vergorene Flüssigkeit wird mit dem Bodensatze eingedampft und mit Soda und Salpeter verascht.

Wiederholt ist vorgeschlagen worden[3]), die organischen Bestandteile der Süßweine durch Kochen mit Salpetersäure oder mit Salpetersäure und Schwefelsäure zu zerstören und alsdann ohne Veraschung die Phosphorsäure zu bestimmen. Die Ansichten über diese Verfahren sind noch sehr geteilt[4]). Auch die bei der Untersuchung der Düngemittel übliche Ammoncitrat- bzw. Citronensäuremethode (Bd. III. S. 19, 32, 39) ist für die Bestimmung der Phosphorsäure im Wein vorgeschlagen worden, aber nicht zu empfehlen.

---

[1]) Den Wortlaut der amtlichen Anweisung siehe in: Karl Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines, Berlin 1896, S. 148 (Chlor) und 149 (Phosphorsäure). Man vgl. auch bezüglich der Ausführung der Phosphorsäurebestimmung Rudolf Woy, Chem.-Ztg. **21**, 471; 1897 u. **25**, 292; 1901; Zeitschr. f. öffentl. Chem. **7**, 415; 1901; A. Sartori, Chem.-Ztg. **25**, 263; 1901.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **28**, 67; 1889.

[3]) Ed. Lászlo, Chem.-Ztg. **18**, 1771; 1894; Zeitschr. f. angew. Chemie **10**, 177; 1897; R. Wirth, Chem.-Ztg. **19**, 1786; 1895; F. Glaser und K. Mühle, Chem.-Ztg. **20**, 723; 1896; W. Thörner und R. Uster, Forschungsber. über Lebensmittel **4**, 55; 1897; F. Glaser, Zeitschr. f. Unters. der Nahr.- und Genußm. **1**, 553; 1898.

[4]) E. von Raumer, Zeitschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genußm. **1**, 51, 623; 1898; W. Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie **37**, 223; 1898; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **1**, 766; 1898; C. Amthor, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. ebenda S. 815.

23. Nachweis der Salpetersäure.

1. In Weißweinen.

a) 10 ccm Wein werden entgeistet, mit Tierkohle entfärbt und filtriert. Einige Tropfen des Filtrats läßt man in ein Porzellanschälchen, in welchem einige Körnchen Diphenylamin mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen worden sind, so einfließen, daß sich die beiden Flüssigkeiten nebeneinander lagern. Tritt an der Berührungsfläche eine blaue Färbung auf, so ist Salpetersäure in dem Weine enthalten (vgl. auch Bd. II, S. 247).

b) Zum Nachweis kleinerer Mengen von Salpetersäure, welche bei der Prüfung nach a) nicht mehr erkannt werden, verdampft man 100 ccm Wein in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zum dünnen Sirup und fügt nach dem Erkalten so lange absoluten Alkohol zu, als noch ein Niederschlag entsteht. Man filtriert den Niederschlag ab, verdampft das Filtrat, bis der Alkohol vollständig verjagt ist, versetzt den Rückstand mit Wasser und Tierkohle, verdampft das Gemisch auf etwa 10 ccm, filtriert dasselbe und prüft das Filtrat nach a).

2. In Rotweinen.

100 ccm Rotwein versetzt man mit 6 ccm Bleiessig und filtriert; zum Filtrate gibt man 4 ccm einer konzentrierten Lösung von Magnesiumsulfat und etwas Tierkohle. Man filtriert nach einigem Stehen und prüft das Filtrat nach Nr. 23 unter 1 a. Entsteht hierbei keine Blaufärbung, so behandelt man das Filtrat nach der unter 1 b gegebenen Vorschrift.

Anmerkung. Alle zur Verwendung gelangenden Stoffe, auch das Wasser und die Tierkohle, müssen zuvor auf Salpetersäure geprüft werden; Salpetersäure enthaltende Stoffe dürfen nicht angewendet werden.

Auf Moste und zuckerhaltige Weine ist dieses Verfahren nicht anwendbar. Aus diesen fällt Hermann Kaserer [1]) den Zucker mit Kalk und Alkohol (ähnlich wie bei der Glycerinbestimmung in süßen Weinen) und prüft das Filtrat.

24. und 25. Nachweis von Baryum und Strontium.

100 ccm Wein werden eingedampft und in der unter Nr. 4 (S. 231) angegebenen Weise verascht. Die Asche nimmt man mit verdünnter Salzsäure auf, filtriert die Lösung und verdampft das Filtrat zur Trockne. Das trockene Salzgemenge wird spektroskopisch auf Baryum und Strontium geprüft. Ist durch die spektroskopische Prüfung das Vorhandensein von Baryum oder Strontium festgestellt, so ist die quantitative Bestimmung derselben auszuführen.

---

[1]) Zeitschr. f. landw. Versuchswesen Österreich 6, 197; 1903.

26. Bestimmung des Kupfers.

Das Kupfer wird in ½ bis 1 Liter Wein elektrolytisch bestimmt. Das auf der Platinelektrode abgeschiedene Metall ist nach dem Wägen in Salpetersäure zu lösen und in üblicher Weise auf Kupfer zu prüfen.

Ein Verfahren zur elektrolytischen Bestimmung von kleinen Mengen Kupfer im Weine wurde von Th. Frühauf und J. Ursic [1]) beschrieben. Zur Bestimmung größerer Kupfermengen verascht man den Wein und ermittelt das Kupfer in der Asche.

b) Untersuchungsverfahren, für welche der Bundesrat keine Vorschriften erlassen hat.

27. Nachweis fremder Farbstoffe in Weißweinen.

a) Nachweis von Karamel.

P. Carles [2]) versetzt den Weißwein mit Eiweißlösung und filtriert; bei Abwesenheit von Karamel ist das Filtrat wesentlich heller gefärbt als der ursprüngliche Wein, da der natürliche Farbstoff der Weißweine durch Eiweiß gefällt wird. Karamel wird dagegen durch Eiweiß nicht gefällt, so daß eine merkbare Entfärbung des Weines durch Eiweiß nicht eintritt. Nach dem Verfahren von C. Amthor [3]) wird Karamel durch Paraldehyd gefällt; die wäßrige Lösung des Niederschlages gibt mit Phenylhydrazinchlorhydrat einen rotbraunen amorphen Niederschlag.

b) Nachweis von Teerfarbstoffen.

Der Nachweis von Terfarbstoffen im Weißwein erfolgt nach denselben Verfahren wie in Rotweinen; dabei ist hauptsächlich auf braune und gelbe (auch Nitro-) Farbstoffe Rücksicht zu nehmen. A. J. da Cruz Magalhaês [4]) wies darauf hin, daß Karamel ähnliche Reaktionen gebe wie Teerfarbstoffe (Löslichkeit in Amylalkohol usw.); nach A. d'Agniar und W. da Silva [5]) lassen sich beide aber doch leicht unterscheiden.

28. Bestimmung der Bernsteinsäure.

Über die älteren Verfahren zur Bestimmung der Bernsteinsäure vgl. die Weinanalyse des Verfassers [6]): keines von ihnen hat sich bewährt. Auch ein neueres Verfahren von J. Laborde und L. Moreau [7])

---

[1]) K. Portele, Bericht über die gelegentlich des III. österreich. Weinbaukongresses in Bozen 1886 stattgehabte Versammlung österreich. Önochemiker. Bozen 1887, S. 66.

[2]) Journal pharm. chim. [3], **22**, 127; 1875.

[3]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **24**, 30; 1885.

[4]) Compt. rend. **123**, 896; 1896.

[5]) Ebendort **124**, 408; 1897.

[6]) Karl Windisch, Die chem. Untersuchung und Beurteilung des Weines. Berlin 1896. S. 191.

[7]) Annal. Institut Pasteur **13**, 657; 1899.

macht einen wenig vertrauenerweckenden Eindruck. Dagegen verdient das folgende Verfahren von Rudolf Kunz [1]) Beachtung, wenngleich es sehr umständlich ist. Dasselbe beruht auf der Unlöslichkeit des bernsteinsauren Baryums in starkem Alkohol und auf der schweren Oxydation der Bernsteinsäure durch Kaliumpermanganat. 150 ccm Wein werden afu dem Wasserbade auf etwa 100 ccm eingedampft und nach dem Erkalten mit 4 g (bei Rotweinen 5 g) gepulvertem Baryt versetzt. Nach Zusatz von 3 ccm Chlorbaryumlösung (1 : 9) bringt man die Flüssigkeit samt dem Niederschlag in einen 150 ccm-Meßkolben, füllt zur Marke auf und filtriert. 100 ccm Filtrat werden in einem Glaskolben am Rückflußkühler 10 Minuten lang erhitzt, wobei die Flüssigkeit zuerst stark aufschäumt; nach dem Erkalten leitet man Kohlensäure ein, bringt den Kolbeninhalt in eine Porzellanschale und dampft auf dem Wasserbade zum Sirup ein. Man nimmt den Rückstand mit 20 ccm Wasser auf, setzt unter Umrühren 80 ccm Alkohol von 95 Volumprozent hinzu, filtriert nach 1 bis 2 stündigem Stehen den Niederschlag mit einer Saugpumpe ab, wäscht ihn mit Alkohol gut aus, spritzt ihn mit wenig heißem Wasser in die Schale zurück, rührt ihn mit etwa 50 ccm Wasser an, gibt 15 ccm Schwefelsäure (1 : 4) hinzu und erhitzt auf dem Wasserbade. In die heiße Lösung läßt man 5 proz. Kaliumpermanganatlösung einfließen, bis die Flüssigkeit dunkelrot gefärbt ist, und die Rotfärbung auch bei weiterem 3—5 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbade und öfterem Umrühren anhält. Das überschüssige Kaliumpermanganat beseitigt man durch Zusatz von Eisenvitriol, dampft die Flüssigkeit samt dem entstandenen Braunstein auf etwa 50 ccm ein, bringt das Ganze in einen Schacherlschen Extraktionsapparat (Fig. 20) von etwa 100 ccm Inhalt und zieht die Flüssigkeit mit reinem, alkoholfreiem Äther aus. Nach 14—16 stündiger Extraktion destilliert man den Äther ab, löst den Rückstand in wenig heißem Wasser, filtriert nach dem Erkalten durch ein kleines Filter in eine Platinschale, verdampft das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand in heißem Wasser und titriert ihn mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge und Phenolphtalein. Da gleichzeitig mit der Bernsteinsäure Spuren von Schwefelsäure in das Extrakt übergehen, der Rückstand auch noch Essigsäure enthalten kann, so wird die eigentliche Bernsteinsäurebestimmung mittels Silbernitrats ausgeführt. Man versetzt die genau titrierte Lösung mit 20—25 ccm $^1/_{10}$ N.-Silber-

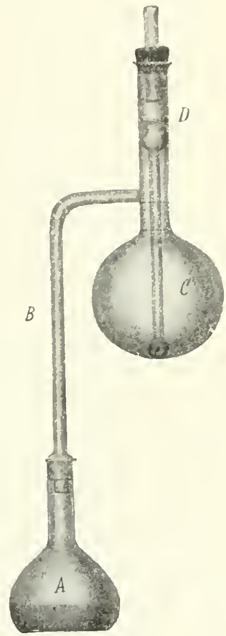


Fig. 20.

[1]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 6, 721; 1903.

nitratlösung, bringt alles in ein 100 ccm-Kölbchen, füllt zur Marke auf, schüttelt um, filtriert und titriert das überschüssige Silbernitrat in salpetersaurer Lösung mit $^1/_{10}$ N.-Rhodanammoniumlösung und Eisenalaun zurück. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Silberlösung = 0,0059 g Bernsteinsäure.

Das Verfahren ist neuerdings von C. von der Heide und H. Steiner [1]) abgeändert worden.

29. Bestimmung der Milchsäure.

Seitdem man erkannt hat, daß die Milchsäure ein wesentlicher Bestandteil der Weine ist, und daß in älteren Weinen oft die Hauptmenge der Säuren aus Milchsäure besteht, hat die Bestimmung dieser Säure eine große Bedeutung gewonnen [2]). Gleichzeitig mit dieser Erkenntnis sind mehrere Verfahren der Milchsäurebestimmung ausgearbeitet worden. Da zurzeit noch nicht mit Sicherheit feststeht, welchem der drei am meisten angewandten Verfahren der Vorzug gebührt, so mögen sie sämtlich hier aufgenommen werden. Sämtliche Verfahren beruhen auf der Löslichkeit des milchsauren Baryums in starkem Alkohol.

a) Verfahren von R. Kunz [3]).

200 ccm Wein werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade mit gepulvertem Barythydrat bis zur alkalischen Reaktion versetzt und auf etwa $^2/_3$ des ursprünglichen Volumens eingedampft. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit samt dem Niederschlag in das 200 ccm-Kölbchen zurückgespült und nach kräftigem Durchschütteln filtriert. 150 ccm Filtrat werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis zur dünnen Sirupkonsistenz eingedampft; während des Eindampfens führt man das Baryumhydroxyd durch Einleiten von Kohlensäure in Baryumcarbonat über. Dem Abdampfrückstand setzt man verdünnte Schwefelsäure im Überschuß zu, spült die Flüssigkeit samt Niederschlag in einen Schacherlschen Extraktionsapparat (Fig. 20, S. 253) und extrahiert 36 Stunden mit Äther. Besser verwendet man einen stärker wirksamen Perforationsapparat, z. B. den Partheilschen [4]). Dann genügen 18 Stunden zum Ausziehen der Milchsäure. Zu dem ätherischen Auszug gibt man etwa 30 ccm Wasser und verdampft den Äther unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbade. Dann treibt man aus der wäßrigen Lösung durch Einleiten von Wasserdampf die flüchtigen Säuren aus, wozu bei gesunden Weinen 300—400 ccm Destillat erforderlich sind, bei stichigen Weinen 600—800 ccm. Man spült den Destillationsrückstand in eine Porzellanschale, setzt einen Tropfen Phenolphtaleinlösung und ge-

---

[1]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 17, 291; 1909.

[2]) R. Kunz, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 4, 673; 1901; W. Möslinger, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 4, 1120; 1901; Zeitschr. f. öffentl. Chemie 9, 371; 1903; W. Seifert, Zeitschr. f. landw. Versuchswesen Österreich 4, 980; 1901 und 6, 567; 1903.

[3]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 4, 673; 1901.

[4]) Ebendort S. 1172.

pulverten Baryt bis zur Rotfärbung hinzu. Nach 15 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbade, wobei die alkalische Reaktion bestehen bleiben muß, leitet man Kohlensäure ein, engt die Flüssigkeit auf 10 ccm ein, bringt sie mit 40 ccm Wasser in ein 150 ccm-Kölbchen und füllt unter Umschwenken mit 95 volumproz. Alkohol bis zur Marke auf. Nach kräftigem Umschwenken wird nochmals mit Alkohol bis zur Marke aufgefüllt und dann filtriert. Aus 100 ccm Filtrat verdampft man den Alkohol, bringt den Rückstand in ein Becherglas, säuert ihn schwach mit Salzsäure an und fällt das Baryum in der Hitze mit Natriumsulfat. Da in der Lösung nur milchsaurer Baryt vorhanden ist, kann man aus dem Baryumgehalt die Milchsäure berechnen. 1 g schwefelsaurer Baryt = 0,7714 g Milchsäure.

b) Verfahren von W. Möslinger [1]. (Chlorbaryumverfahren).

Aus 50 oder 100 ccm Wein werden mittels Wasserdampf die flüchtigen Säuren abdestilliert. Der Rückstand wird in einer Porzellanschale mit Barytwasser bis zur neutralen Reaktion gegen Lackmuspapier abgesättigt. Nach Zusatz von 5—10 ccm einer 10 proz. Chlorbaryumlösung (zur Überführung der organischsauren Salze in Baryumsalze) dampft man auf etwa 25 ccm ein, stellt durch Barytzusatz die Neutralität wieder her, fügt langsam unter Umrühren reinen Alkohol von 95 Volumprozent hinzu, bis die Flüssigkeit 70—80 ccm beträgt, führt den Inhalt der Porzellanschale unter Nachspülen mit Alkohol in ein 100 ccm-Kölbchen über, füllt mit Alkohol bis zur Marke auf und filtriert durch ein Faltenfilter, wobei der Trichter bedeckt wird. Man verdampft 80 ccm oder mehr des Filtrates unter Zusatz von etwas Wasser in einer Platinschale, verkohlt den Rückstand vorsichtig und bestimmt, ohne die Asche weiß zu brennen, die Alkalität der Asche in bekannter Weise (vgl. Bestimmung der freien Weinsteinsäure S. 243) mit $\frac{1}{4}$ N.-Salzsäure. Die Alkalität der Asche wird in ccm N.-Kali auf 100 ccm Wein umgerechnet; jedem ccm dieser Aschenalkalität entsprechen 0,09 g Milchsäure.

c) Verfahren von W. Möslinger [1]. (Saures Verfahren.)

Man destilliert aus 50 bzw. 100 ccm Wein die flüchtigen Säuren durch Einleiten von Wasserdampf ab, gibt zu dem Rückstande in einer Porzellanschale 0,2 bzw. 0,4 g Weinsäure und verdampft bis auf einige ccm. Zur Abscheidung der Mineralstoffe (in der Form von Tartraten usw.) gießt man den Rückstand in einen mit einem Glasstopfen versehenen 50 ccm-Zylinder, spült mit wenig Wasser nach, bis das Volumen der wäßrigen Flüssigkeit etwa 5 ccm beträgt, und darauf weiter mit kleinen Mengen Alkohol von 95 Vol.-Proz., immer unter Umchütteln, bis die Flüssigkeit 30 ccm beträgt; alsdann fügt man zweimal je 10 ccm Äther hinzu, indem man jedesmal kräftig schüttelt. Man läßt absitzen, bis die

[1] Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 4, 1120; 1901.

Flüssigkeit völlig klar geworden ist, gießt sie in eine Porzellanschale und spült den unlöslichen Bodensatz mit Alkohol-Äther nach. Man setzt Wasser hinzu, verjagt Alkohol und Äther auf dem Wasserbade, neutralisiert mit Barytwasser und verfährt weiter wie unter b), jedoch mit Weglassen des Chlorbaryumzusatzes.

Möslinger gibt in der Regel dem dritten Verfahren den Vorzug; der Verfasser hat mit dem zweiten Verfahren die günstigsten Erfahrungen gemacht. A. Partheil [1]) sowie L. Sostegni und O. Prandi [2]) haben das Kunzsche Verfahren hinsichtlich des Extraktionsapparates verändert. A. Partheil [3]) destilliert die Milchsäure mit überhitztem Wasserdampf über, zerlegt sie durch konzentrierte Schwefelsäure zu Kohlenoxyd und mißt dieses.

30. Bestimmung der Äpfelsäure [4]).

a) Verfahren von R. Kunz [5]).

Das Verfahren beruht auf der quantitativen Überführbarkeit der Äpfelsäure in Fumarsäure durch Natronhydrat bei 120—130° C. Man versetzt den aus 50 oder 100 ccm Wein durch Baryt- und Alkoholzusatz erhaltenen Niederschlag, der die organischen Säuren des Weines enthält, in einer Schale mit 10 ccm Sodalösung (1 : 9) und 10 ccm Natronlösung (1 : 9). Nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade erhitzt man die Schale mit dem Rückstand in einem Trockenkasten 3 Stunden auf 120—130° C. Das Gemenge wird dann in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit Kalkhydrat bis zur alkalischen Reaktion versetzt, in einem Kölbchen auf 150 ccm aufgefüllt und filtriert. 100 ccm Filtrat werden mit Salzsäure angesäuert und in einem Schacherlschen Extraktionsapparat (s. S. 253) mit Äther extrahiert. Man erhält auf diese Weise Fumarsäure und Bernsteinsäure, die man zusammen durch Titrieren bestimmt. Dann zerstört man die Fumarsäure durch Kochen mit Kaliumpermanganat und bestimmt die Bernsteinsäure (vgl. S. 252). Die Differenz ergibt die Fumarsäure, aus der die Äpfelsäure berechnet wird.

b) Verfahren von C. von der Heide und H. Steiner [6]).

Die Weinsäure wird nach dem amtlichen Verfahren (S. 243) entfernt. Das Filtrat wird zur Beseitigung von Alkohol und Essigsäure eingedampft, und die organischen Säuren werden durch Zusatz von Baryumhydroxyd und Chlorbaryum in Baryumsalze übergeführt. Man fällt das äpfelsaure,

---

[1]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr- u. Genußm. 4, 1172; 1901.

[2]) Staz. speriment. agr. ital. 36, 410; 1903.

[3]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 5, 1053; 1902; Arch. Pharm. 241, 412; 1903.

[4]) Bezüglich der älteren Verfahren zur Bestimmung der Äpfelsäure, die sich aber nicht bewährt haben, vgl. Karl Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines. Berlin 1896, S. 182.

[5]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 6, 728; 1903.

[6]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 17, 307; 1909.

bernsteinsaure und gerbsaure Baryum mit 80 proz. Alkohol, zersetzt die gefällten Baryumsalze durch Schwefelsäure, führt das Ganze mit wasserfreiem Natriumsulfat in ein trockenes Pulver über, das mit Äther extrahiert wird. Bernsteinsäure, Äpfelsäure und Gerbstoff gehen in die ätherische Lösung. Der Äther wird verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und der Lösung durch Tierkohle der Gerbstoff entzogen. Man filtriert, neutralisiert die im Filtrat enthaltene Bernsteinsäure und Äpfelsäure, dampft ein, verascht und bestimmt die Alkalität der Asche. Aus der letzteren berechnet man die Summe von Äpfelsäure und Bernsteinsäure, zieht davon die nach Nr. 28 besonders bestimmte Bernsteinsäure ab und erhält so die Äpfelsäure.

31. Nachweis und Bestimmung der Citronensäure.

Die Verfahren zur Bestimmung der Citronensäure [1]) sind noch sehr mangelhaft, wie O. von Spindler [2]) nachgewiesen hat. Dagegen ist der qualitative Nachweis der Citronensäure, der für die Weinanalyse von Bedeutung ist, in neuerer Zeit sehr eingehend und mit gutem Ergebnis bearbeitet worden [3]). Folgende Verfahren können empfohlen werden.

a) Nachweis der Citronensäure nach J. Schindler [4]).

50 ccm Wein werden mit Ammoniak ganz schwach alkalisch gemacht und mit einer Lösung von Chlorbaryum oder Baryumacetat versetzt; bei alkoholarmen Weinen bringt man zuvor den Alkoholgehalt auf 12—15 Vol.-Proz. Man läßt 4—6 Stunden oder besser über Nacht stehen, gießt dann die über dem Niederschlag stehende klare Flüssigkeit, die die Hauptmenge der Äpfelsäure in der Form des Barytsalzes enthält, ab und bringt den Rest auf ein kleines Filter, wo man den Niederschlag ohne Nachwaschen gut abtropfen läßt. Man durchstößt das Filter und spült den Niederschlag, der die Citronensäure als Barytsalz enthält, mit höchstens 15 ccm Wasser in das Becherglas zurück. Man erhitzt zum Sieden und zerlegt die Barytsalze durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure (1 : 10). Man filtriert die Flüssigkeit in ein Probierröhrchen, gibt zu demFiltrate 1—2 ccm Bleiessig und gleich viel gesättigte Bleiacetatlösung, erhitzt zum Sieden und filtriert heiß. Zeigt das Filtrat nach dem Erkalten eine milchige Trübung (von citronen-

[1]) Vgl. Karl Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines. Berlin 1896, S. 195.

[2]) Chem.-Ztg. 27, 1263; 1903.

[3]) W. Möslinger, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 2, 105; 1899; R. Kunz, ebendort S. 692; G. Paris, ebendort 4, 160; 1901. M. Spica, Gazz. chim. ital. 31, II, 61; 1901; W. Seifert, Bericht der K. K. Versuchsstation für Obst- und Weinbau in Klosterneuburg 1901, S. 3; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 5, 1180; 1902.

[4]) Josef Schindler, Zeitschr f. landw. Versuchswesen Österreich 5, 1053; 1902; A. Devarda, ebendort 7, 6; 1904; Bernhard Merk, Pharm. Ztg. 48, 894; 1904.

saurem Blei), so ist Citronensäure vorhanden. Bei längerem Stehen kann sich Bleitartrat in sandiger (nicht milchiger) Form abscheiden. In diesem Falle erhitzt man nochmals zum Sieden, filtriert heiß und kühlt das Filtrat ab; Auftreten einer milchigen Trübung zeigt mit Sicherheit Citronensäure an. Zur Bestätigung des Befundes stellt man das Kalksalz der Citronensäure her und prüft dieses mikroskopisch. Man filtriert zu dem Zwecke den Niederschlag von Bleicitrat ab, wäscht ihn mit verdünntem Alkohol aus, spült ihn mit wenig Wasser vom Filter, fällt das Blei mit Schwefelwasserstoff, filtriert das Schwefelblei ab, übersättigt das Filtrat mit Ammoniak, engt auf dem Wasserbad ein, spült den Rückstand in ein Uhrglas, gibt etwas Chlorcalcium hinzu und läßt bei schwacher Wärme völlig eintrocknen. Man löst mit einigen Tropfen Wasser die Krystalle von Chlorammonium und Chlorcalcium auf und prüft den krystallinischen Rückstand mikroskopisch. Das Calciumcitrat bildet schön ausgebildete wetzsteinförmige Einzelkrystalle oder sternförmige Aggregate, das Calciumtartrat prismatische Krystalle des rhombischen Systems.

b) Nachweis der Citronensäure nach A. Devarda [1]).

50 ccm des entgeisteten und auf das ursprüngliche Volumen wieder aufgefüllten Weines werden mit 2 ccm, bei extrakt- und gerbstoffreichen roten Verschnittweinen mit 4 ccm einer 10 proz. Äpfelsäurelösung versetzt und mit 1 g bzw. bei Verschnittweinen mit 1½—2 g gelbem Quecksilberoxyd 1 Minute geschüttelt und sofort klar filtriert. 40 ccm Filtrat werden in einem Glaszylinder mit 6 ccm Alkohol von 95 Vol.-Proz. und 2 ccm Quecksilbernitratlösung (Bereitung siehe unten) versetzt, geschüttelt und einige Minuten in Wasser von 10—15° C gestellt. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und nach vollständigem Ablaufen der Flüssigkeit auf dem Filter mit 15 ccm verdünnter Essigsäure (20 ccm Eisessig mit Wasser auf 300 ccm verdünnt) versetzt. Ohne Umrühren des Niederschlags läßt man die Flüssigkeit ganz in ein Probierröhrchen abtropfen und schüttelt durch. 10 ccm Filtrat werden in einem Probierröhrchen mit 1,5 ccm Bleiacetatlösung (bestehend aus einer Mischung von 7 Volumen kaltgesättigter Bleiacetatlösung und 1 Volum Eisessig) versetzt, zum Sieden erhitzt und schnell filtriert. Das Filtrat wird langsam auf Zimmertemperatur, zuletzt auf 10—12° C abgekühlt. Bei Gegenwart von Citronensäure im Wein entsteht eine milchiger Tübung, die sich schwer klärt. Andernfalls bleibt die Flüssigkeit klar, höchstens setzt sich nach einiger Zeit ein geringer, auch in der Wärme unlöslicher krystallinischer Niederschlag von Bleitartrat ab, der sogleich zu Boden fällt, so daß die Flüssigkeit klar bleibt. — Bereitung der Quecksilbernitratlösung: Man versetzt 16 g salpetersaures Quecksilberoxyd in einem 100 ccm-Kölbchen mit 2 ccm Eisessig, löst allmählich in Wasser und füllt zur Marke auf.

---

[1]) Zeitschr. f. landw. Versuchswesen Österreich 7, 6; 1904.

c) Verfahren von M. Denigès[1]).

10 ccm Wein werden mit 1 g Bleisuperoxyd und 2 ccm Merkurinitrat (5 g Quecksilberoxyd in 20 ccm konzentrierter Salpetersäure und 100 ccm Wasser gelöst) versetzt, geschüttelt und filtriert. Zu 5 ccm Filtrat wird von einer 2 proz. Kaliumpermanganatlösung tropfenweise so lange zugesetzt, bis die Färbung beim Erhitzen bestehen bleibt. Normale Weine geben nur eine schwache Trübung. Größere Mengen Citronensäure geben sich durch Auftreten eines Niederschlages zu erkennen.

32. Bestimmung der flüchtigen Ester des Weines.

Der Wein wird zu $^3/_4$ abdestilliert, das Destillat mit $^1/_{10}$ N.-Alkali genau neutralisiert, alsdann mit neutralem Alkohol und einer weiteren, gemessenen Menge $^1/_{10}$ N.-Alkali versetzt und 10 Minuten am Rückflußkühler erhitzt. Dann übersättigt man mit einer gemessenen Menge $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure und titriert diese zurück. Die flüchtigen Ester werden als Essigäther berechnet.

33. Nachweis und Bestimmung des Aldehyds[2]).

Von 50 ccm Wein werden 20 ccm abdestilliert. Man prüft das Destillat mit alkalischer Kalium-Quecksilberjodidlösung, m-Phenylendiaminchlorhydrat, fuchsinschwefliger Säure und ammoniakalischer Silberlösung.

Über die Bestimmung des Aldehyds vgl. die Arbeiten von E. Rieter[3]) und M. Ripper[4]).

34. Bestimmung der Dextrose und der Lävulose in Mosten und Süßweinen.

1. Berechnung der Dextrose und der Lävulose aus den Ergebnissen der Polarisation und der Zuckerbestimmung[5]).

Enthält der Wein s Gramm reduzierenden Zucker in 100 ccm, und ist seine Polarisation im 200 mm langen Rohr bei 15° C in Winkelgraden gleich d. so ist der Gehalt des Weines

$$\text{an Lävulose: } L = \frac{0{,}525\,s + \alpha}{1{,}48}$$

$$\text{an Dextrose: } D = s - L.$$

Die Drehung α ist hierin mit dem zugehörigen Vorzeichen einzusetzen. In den vorstehenden Formeln ist das spezifische Drehungsver-

---

1) Annal. chim. analyt. 3, 164; 1898; Compt. rend.; **130**, 32; 1900.

2) Karl Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurteilung der Weine. Berlin 1896, S. 214.

3) Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. **36**, 41; 1898.

4) Zeitschr. f. landw. Versuchswesen Österreich **6**, 26; 1903.

5) C. Neubauer, Ber. **10**, 827; 1877; J. König u. M. Karsch, Zeitschr. f. analyt. Chemie **34**, 1; 1895; A. Halenke u. W. Möslinger, ebenda S. 263. Vgl. auch oben S. 189 ff.

mögen der Dextrose zu + 52,5°, der Lävulose zu — 95,5° C bei 15° angenommen. Das Verfahren liefert nur dann befriedigende Ergebnisse, wenn keine der beiden Zuckerarten allzusehr überwiegt. Bei Gegenwart anderer optisch wirksamer Substanzen, Dextrin, Gummi usw., im Wein ist es nicht anwendbar.

2. Bestimmung der Dextrose und der Lävulose durch maßanalytische Bestimmung des gesamten reduzierenden Zuckers mit Fehlingscher und mit Sachssescher Lösung [1]).

Man verdünnt den Süßwein bzw. Most mit Wasser so weit, daß die verdünnte Flüssigkeit nahezu 1 g reduzierenden Zucker in 100 ccm enthält, entfernt den Alkohol und gegebenenfalls den Gerb- und Farbstoff und bestimmt den Zuckergehalt eines bestimmten Volumens der verdünnten Flüssigkeit, z. B. 50 ccm, maßanalytisch mit den beiden Lösungen.

Wurden dabei f ccm Fehlingscher und s ccm Sachssescher Lösung verbraucht, so sind enthalten:

D = (0,01257 . f — 0,00543 . s) Gramm Dextrose in der angewandten Menge des verdünnten Weines,

L = (0,00585 . s — 0,00845 . f) Gramm Lävulose in der angewandten Menge des verdünnten Weines.

Aus diesen Zahlen berechnet man dann unter Berücksichtigung der Verdünnung die Gramme Dextrose und Lävulose in 100 ccm Wein. Die Gegenwart von Rohrzucker, unreinem Stärkezucker und Dextrin ist bei diesem Verfahren, dessen sich J. König und W. Karsch [2]) sowie andere [3]) mit gutem Erfolge bedienten, ohne Einfluß.

3. Bestimmung der Dextrose und Lävulose nach Kjeldahl [4]).

Kjeldahl bestimmt das Reduktionsvermögen des Gesamtzuckers unter Verwendung verschiedener Mengen Fehlingscher Lösung (15, 30, 50 ccm); dazu sind besondere von Kjeldahl berechnete Tabellen notwendig. Das Verfahren ist teils mit guten, teils mit weniger guten Erfahrungen auch auf die Bestimmung von Dextrose und Lävulose in Süßweinen angewandt worden [5]). R. Woy [6]) kombinierte das neue Kjeldahlsche Verfahren mit der Polarisation in ähnlicher Weise wie Neubauer (siehe unter 1).

---

[1]) Fr. Soxhlet, Journ. f. prakt. Chemie [2], **21**, 227; 1880.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **34**, 1; 1895.

[3]) J. König, Chem.-Ztg. **19**, 999; 1895; M. Barth. Forschungsber. über Lebensm. **3**, 20; 1896; Chem.-Ztg. **21**, 637; 1897.

[4]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **35**, 344, 346; 1896.

[5]) O. Leixl und A. Hilger, Forschungsber. 4, 135; 1897; M. Barth, Chem.-Ztg. **21**, 637; 1897.

[6]) Zeitschr. f. öffentl. Chemie 4, 33; 1898.

35. Nachweis und Bestimmung des Mannits.

Verfahren zum Nachweise und zur Bestimmung des Mannits sind von U. Gayon und E. Dubourg, Segou und P. Carles angegeben worden [1]).

36. Nachweis von Lakritzensaft.

Ein von G. Morpurgo [2]) angegebenes Verfahren beruht auf dem Nachweis des in dem Lakritzensaft enthaltenen Glycyrrhizins.

37. Nachweis des Dulcins.

Das Dulcin, ähnlich wie das Saccharin ein künstlicher Süßstoff, ist Para-Phenetolcarbamid $CO<^{NH-C_6H_4-O-C_2H_5}_{NH_2}$.

Zum Nachweise des Dulcins im Weine versetzt man nach G. Morpurgo [3]) ½ Liter Wein mit 25 g Bleicarbonat, verdampft die Mischung auf dem Wasserbade zu einem dicken Brei und zieht diesen mehrmals mit Alkohol aus. Die Auszüge trocknet man vollständig ein, zieht den Rückstand mit Äther aus und verdunstet den Äther. Der Rückstand besteht größtenteils aus Dulcin, das man an seinem süßen Geschmack und seinen physikalischen Eigenschaften erkennt. Alsdann versetzt man nach dem Verfahren von J. Berlinerblau [4]) einen Teil des Rückstandes mit zwei bis drei Tropfen reiner Carbolsäure und ebensoviel konzentrierter Schwefelsäure und erhitzt die Mischung kurze Zeit zum Sieden. Nach dem Erkalten gießt man die dicke Flüssigkeit in ein Probierröhrchen, das zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist, mischt die Flüssigkeiten gut durch und überschichtet die Mischung nach dem Erkalten vorsichtig mit Natronlauge oder Ammoniakflüssigkeit. An der Berührungsfläche der Schichten entsteht ein blauer Ring, der allmählich stärker wird und einige Stunden anhält. Die Färbung teilt sich allmählich der Natronlauge bzw. dem Ammoniak mit; die Natronlauge wird dabei violettblau, das Ammoniak reinblau.

Noch charakteristischer ist die Reaktion von A. Jorissen [5]) zum Nachweise des Dulcins. Man suspendiert einen Teil des Rückstandes in 5 ccm Wasser, fügt 2—4 Tropfen Mercurinitratlösung hinzu und taucht das Gläschen 5—10 Minuten in siedendes Wasser; bei Gegenwart von Dulcin entsteht eine schwache violette Färbung, die auf Zusatz einer kleinen Menge Bleisuperoxyd stark hervortritt. Zur Herstellung der Mercurinitratlösung löst man 1—2 g frisch gefälltes Quecksilberoxyd

---

[1]) Karl Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines, Berlin 1896, S. 222; vgl. auch Philip Schidrowitz, Analyst **27**, 42; 1902.

[2]) Österr. Chem.-Ztg. **2**, 361; 1899.

[3]) Selmi **3**, 87; 1893,.

[4]) Journ. f. prakt. Chemie [2], **30**, 103; 1884.

[5]) Chem.-Ztg. **20**, Repert. 114; 1896.

in Salpetersäure, fügt etwas Wasser und so lange Natronlauge hinzu, bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr ganz löst; man verdünnt die Flüssigkeit auf 15 ccm, läßt absitzen und dekantiert.

38. Nachweis des Abrastols (Asaprols, β-naphtolsulfosauren Calciums).

Das Calciumsalz der β-Naphtolsulfosäure:

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_6 <^{OH}_{SO_3} \\ C_{10}H_6 <^{SO_3}_{OH} \end{matrix}\right> Ca$$

wurde in Frankreich unter dem Namen Abrastol oder Asaprol als Konservierungsmittel für Wein empfohlen. Zum Nachweis dieser Substanz werden nach Sanglé-Ferrière [1]) 200 ccm Wein nach Zusatz von 8 ccm Salzsäure eine Stunde am Rückflußkühler oder nach dem Verdampfen des Alkohols 1/2 Stunde über freier Flamme gekocht oder drei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt; hierdurch wird das Abrastol unter Abspaltung von β-Naphtol zerlegt. Nach dem Erkalten schüttelt man die Flüssigkeit mit 50 ccm Petroleumäther aus, filtriert den Auszug in ein Schälchen und verdunstet den Petroleumäther bei möglichst niedriger Temperatur. Den Verdunstungsrückstand löst man in 10 ccm Chloroform, führt die Lösung in eine Probierröhre über, versetzt sie mit einem Stückchen Ätzkali und einigen Tropfen Alkohol und erhitzt das ganze zwei Minuten zum Sieden. Bei Gegenwart von Abrastol in dem Weine bzw. von β-Naphtol in der Chloroformlösung tritt eine dunkelblaue Farbe auf, die rasch in Grün und dann in Gelb übergeht. Enthält der Wein sehr kleine Mengen Abrastol, so ist das Chloroform grünlich und und nur das Stückchen Ätzkali blau gefärbt.

39. Bestimmung des Stickstoffs [2]).

Die Bestimmung des Stickstoffs erfolgt nach Kjeldahl. Von gewöhnlichen Weinen werden 50 ccm in dem Zersetzungskolben eingedampft und der Rückstand in üblicher Weise behandelt. Süßweine und Moste läßt man zuvor vergären, erstere unter Zusatz einer Spur Hefe, dampft dann ein und verfährt wie vorher.

40. Nachweis und Bestimmung der Borsäure.

a) Nachweis der Borsäure [3]).

50 ccm Wein werden in einer Platinschale eingedampft und verascht. Die Asche nimmt man mit 10 ccm Wasser auf, versetzt die Lösung mit 2 ccm Salzsäure vom spez. Gewichte 1,124, taucht dann einen Streifen gelbes Kurkumapapier in die Lösung und trocknet das Papier auf einem Uhrglase bei 100° C. Zeigt das Papier nach 4—5 Minuten

---

[1]) Compt. rend. **117**, 796; 1893; Revue internat. falsific. **7**, 15; 1894.

[2]) Vgl. P. Kulisch, Zeitschr. f. analyt. Chemie **25**, 149; 1886.

[3]) M. Ripper, Weinbau und Weinhandel **6**, 331; 1888.

auf der eingetauchten Stelle eine rote Färbung, die durch Auftragen eines Tropfens verdünnter Natriumcarbonatlösung in Blau übergeht, so ist Borsäure in dem Wein vorhanden.

b) Bestimmung der Borsäure [1]).

Das nachstehende Verfahren beruht auf der Tatsache, daß die an sich eine sehr schwache Säure darstellende Borsäure in Gegenwart mehrwertiger Alkohole (Glycerin, Mannit) den Charakter einer starken Säure annimmt, die beim Titrieren mit Phenolphtalein einen scharfen Farbenumschlag ergibt [2]).

50 ccm Wein werden alkalisch gemacht, auf dem Wasserbade eingedampft und verascht (vgl. S. 231). Die Asche wird mit heißem Wasser völlig ausgelaugt und die Auszüge werden filtriert. Man säuert die Flüssigkeit mit Salzsäure schwach an, kocht sie zur Vertreibung der Kohlensäure 10 Minuten am Rückflußkühler, setzt nach dem Erkalten einige Tropfen Phenolphtaleinlösung hinzu und titriert mit $^1/_{10}$ N.-Barytlösung bis zur deutlichen hellrosa Färbung. Alsdann setzt man 1 bis 2 g reinen gepulverten Mannit hinzu, wodurch die hellrote Farbe verschwindet, und titriert nun weiter mit $^1/_{10}$ N.-Barytlösung bis zur beständigen hellrosa Färbung. Man setzt dann nochmals 0,5 g Mannit hinzu und titriert, falls dadurch die Rotfärbung verschwindet, wieder bis zur beständigen schwachrosa Farbe. Jedem ccm $^1/_{10}$ N.-Barytlösung, der nach dem Mannitzusatz verbraucht wurde, entsprechen 0,0062 g krystallisiertes Borsäurehydrat (BO_3H_3).

41. Nachweis und Bestimmung von Fluorverbindungen.

a) Nachweis von Fluorverbindungen nach P. Kulisch [3]).

Kulisch umgeht die Verwendung von Chlorcalcium u. dgl., die öfter fluorhaltig sind, indem er 500 ccm Wein ohne jeden Zusatz in einer Platinschale eindampft und verascht. Zur Vermeidung der bei der späteren Behandlung mit Schwefelsäure auftretenden starken Kohlensäureentwickelung wird die Asche mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisiert und die Aschenlösung wieder eingedampft. Die Asche wird mit einem Platinspatel in einen Platintiegel übergeführt, die letzten Reste mit feuchtem, fluorfreiem Filtrierpapier nachgewischt. Nach Verbrennung des Filtrierpapiers wird der geglühte Rückstand im Platintiegel mit reinster konzentrierter Schwefelsäure übergossen und der Tiegel sofort mit einem kleinen Kolben verschlossen, auf dessen mit Wachs überzogenen Boden Schriftzeichen eingegraben sind. Durch den mit doppelt durchbohrtem Stopfen verschlossenen Kolben wird während

[1]) Karl Windisch, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 9. 641; 1905.

[2]) L. Barthe, Journ. pharm. chim. [5], **29**, 163; 1894; Hönig und Spitz, Zeitschr. f. angew. Chemie 9, 549; 1896; G. Jörgensen, ebendort **10**, 5, 1897.

[3]) Posts Chem.-techn. Analyse **2**, 538; 1907; vgl. auch C. Amthor, Pharm. Centralh. **37**, 111; 1896; K. Windisch, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genußm. **4**, 961; 1901; P. Kulisch, Landw. Zeitschr. f. Els.-Lothr. 1904, S. 177.

der ganzen Behandlung ein langsamer Wasserstrom zur Kühlung geleitet. Der Tiegel wird auf einer Asbestplatte zuerst vorsichtig, später stärker, im ganzen etwa 1 Stunde erhitzt, bis Schwefelsäuredämpfe zu entweichen beginnen. Die entstehenden Ätzfiguren sind nur dann für die Gegenwart von Fluorverbindungen beweiskräftig, wenn sie sich von selbst auf der sauber geputzten Glasfläche abheben. Das Hervortreten von Ätzfiguren erst nach dem Anhauchen kann als sicherer Fluornachweis nicht gelten.

b) Bestimmung des Fluors nach F. P. Treadwell und A. A. Koch[1]).

Man bringt 100 ccm Wein in einen 250 ccm-Kolben, fügt doppeltnormale reine Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzu, hierauf Silbernitratlösung, bis keine weitere Fällung mehr entsteht, schüttelt kräftig, füllt mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf, mischt und filtriert sofort durch ein Faltenfilter. Die ersten 5—10 ccm des Filtrates werden vernachlässigt; vom folgenden Filtrat aber werden 200 ccm in einen 250 ccm-Kolben gebracht und Kochsalz in genügender Menge hinzugefügt, um das überschüssige Silber als Chlorsilber zu fällen. Die Lösung wird nun kräftig geschüttelt, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, 12—24 Stunden stehen gelassen, die überstehende, meist klare Lösung abpipettiert und hiervon 175 ccm zur Fluorbestimmung verwendet. Sollte die abpipettierte oder abgeheberte Flüssigkeit nicht vollständig klar sein, so filtriert man sie. Die ersten 5—10 ccm des Filtrates werden vernachlässigt, und von dem nun folgenden Filtrat pipetpetiert man 175 ccm (= 56 ccm Wein) in eine etwa 250 ccm fassende Berliner Porzellanschale ab. Man setzt 3—4 ccm $^2/_1$ Normalsodalösung hinzu, erhitzt zum Sieden, fällt mit einem großen Überschuß von Calciumchlorid und erhält nach dem Fällen 5 Minuten im Sieden. Der Niederschlag wird filtriert, bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit heißem Wasser gewaschen und getrocknet. Von dem trockenen Niederschlag bringt man so viel wie möglich in einen Platintiegel, äschert das Filter in der Platinspirale ein, fügt die Asche zur Hauptmasse in den Tiegel und glüht bei Dunkelrotglut 10—20 Minuten lang. Nun fügt man 2—4 ccm $^3/_2$ normale Essigsäure hinzu, bedeckt mit einem Uhrglas und läßt in der Kälte stehen, bis die Kohlendioxydentwickelung aufhört. Hierauf erhitzt man mit aufgesetztem Uhrglas etwa 40 Minuten im Wasserbade, indem man von Zeit zu Zeit den Niederschag mittels eines Platinspatels (oder auch eines Glasstabes) zerdrückt. Jetzt entfernt man das Uhrglas und verdampft zur Trockne, befeuchtet mit zwei Tropfen Essigsäure, behandelt mit Wasser und dekantiert sorgfältig durch ein kleines Filter, so daß die Hauptmenge des Niederschlags im Tiegel verbleibt und nur ein kleiner Teil desselben auf das Filter gelangt. Das Auswaschen durch Dekantation wird so lange fortgesetzt, bis das Filtrat nur noch eine sehr geringe Trübung mit Ammonoxalat

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **43**, 491; 1904.

gibt. Das Filter wird nun getrocknet und so viel von dem daran haftenden Niederschlag wie möglich zur Hauptmenge in den Tiegel gebracht, den man unterdessen ebenfalls getrocknet hat. Man äschert das Filter in der Platinspirale ein und bringt die Asche in den Tiegel, glüht einige Minuten bei dunkler Rotglut, läßt im Exsikkator erkalten und wägt. Nach dem Wägen wiederholt man die Behandlung mit Essigsäure, Extrahieren mit Wasser, Filtrieren, Trocknen und Wägen, und zwar so oft, bis keine größere Gewichtsabnahme als 0,0005 g stattfindet, und benutzt die vorhergehende Wägung zur Berechnung des Fluors aus dem Fluorcalcium. 1 Teil CaF_2 = 0,4870 Teile Fluor.

Nach A. Kickton und W. Behncke [1]) findet man nach diesem Verfahren erheblich zu niedrige Ergebnisse.

42. Nachweis von Schwefelwasserstoff.

50 ccm Wein werden zur Hälfte abdestilliert. a) Zu einem Teil des Destillats setzt man zwei Tropfen einer alkalischen Bleilösung: bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff im Weine entsteht eine braune Färbung oder ein dunkelbrauner Niederschlag von Schwefelblei. b) Die Nitroprussidprobe auf Schwefelwasserstoff. Man macht das Weindestillat alkalisch und setzt einen Tropfen einer Lösung von Nitroprussidnatrium hinzu. Das Auftreten einer unbeständigen violetten Färbung, die bald mißfarbig wird, zeigt Schwefelwasserstoff an.

Am einfachsten bringt man 25—50 ccm Wein in ein Erlenmeyerkölbchen, hängt in den leeren Raum des Kölbchens einen angefeuchteten Streifen Bleipapier und erwärmt den Wein. Bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoff im Wein färbt sich das Bleipapier braun.

43. Bestimmung des Kalks, der Magnesia, der Alkalien, der Kieselsäure, des Eisens, der Tonerde, des Mangans, der Schwermetalle und des Arsens.

Die Bestimmung dieser Mineralbestandteile erfolgt nach den Regeln der quantitativen Analyse. Eine genaue Beschreibung der für die Untersuchung des Weins geeigneten Vorschriften findet sich in: Karl Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weins. Berlin 1896. S. 241—251.

II. Beurteilung des Weines auf Grund der chemischen Untersuchung.

Bei der Beurteilung der Weine für gerichtliche Fälle sind zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Dem Wein sind Stoffe zugesetzt worden, die dem normalen Wein vollständig fremd sind, z. B. Teerfarbstoffe, gewisse

[1]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **20**, 193; 1910.

Konservierungsmittel, Saccharin, Dulcin usw. Diese Stoffe sind fast ausnahmslos leicht und sicher nachweisbar, und ihre Beurteilung macht meist keine Schwierigkeiten.

2. Dem Wein sind Stoffe oder Gemische von Stoffen zugesetzt worden, die sich bereits im Wein vorfinden, z. B. Glycerin, Weinstein, Alkohol usw. Hier genügt es natürlich nicht, die betreffenden Stoffe im Wein nachzuweisen, um daraus auf den künstlichen Zusatz dieser Stoffe zu schließen. Es ist vielmehr dazu notwendig, daß man die Menge dieser Stoffe im Wein feststellt. Um sich aus der gefundenen Menge ein Urteil darüber bilden zu können, ob ein Zusatz derselben zum Wein stattgefunden hat oder nicht, muß bekannt sein, wie groß die Mengen des Stoffes sind, die sich in unverfälschten Weinen vorfinden. Ein außerordentlich großes Material über die chemische Zusammensetzung reiner Weine aus deutschen Weinbaugebieten ist von der „Kommission zur Bearbeitung einer Weinstatistik für Deutschland" zusammengebracht worden. Dieses große Material erleichtert die Beurteilung der Weine ganz erheblich, doch ist bei Bezugnahme auf die Ergebnisse der Weinstatistik zu berücksichtigen, daß sie sich früher meist auf Jungweine (nach dem ersten Absticho) bezogen, die beim Lagern ihre Zusammensetzung noch ändern [1]).

Maßgebend für die Beurteilung des Weines ist das Weingesetz vom 7. April 1909 nebst der Bekanntmachung des Reichskanzlers vom 9. Juli 1909 und das Nahrungsmittelgesetz vom 14. Mai 1879.

1. Vorschriften des Weingesetzes vom 7. April 1909 über die Zuckerung der Weine.

§ 3 Absatz 1 des Weingesetzes vom 7. April 1909 gestattet nur die Zuckerung von Most und Wein sowie von vollen Rotweinmaischen, soweit sie aus inländischen Trauben gewonnen sind. Dabei darf nur technisch reiner Rüben-, Rohr-, Invert- oder Stärkezucker verwendet werden. Die Zuckerung ist nur gestattet, um einem natürlichen Mangel an Zucker bzw. Alkohol oder einem Übermaß an Säure insoweit abzuhelfen, als es der Beschaffenheit des aus Trauben gleicher Art und Herkunft in guten Jahrgängen ohne Zusatz gewonnenen Erzeugnisses entspricht. Der Zusatz an Zuckerwasser darf jedoch in keinem Falle mehr als ein Fünftel der gesamten Flüssigkeit betragen. Die Grenzzahlen der beiden ersten Weingesetze sind fortgefallen.

Der Beurteilung der gezuckerten Weine nach dem Weingesetz von 1909 sind stets die naturreinen Moste und Weine aus der gleichen Traubensorte und der gleichen Gemarkung und Weinbergslage zugrunde zu legen. Die Unterlagen findet man in den Ergebnissen der Weinstatistik. Durch eine ausführliche, möglichst vollständige Unter-

[1]) Die Ergebnisse der Weinstatistik wurden früher alljährlich in der Zeitschrift f. analyt. Chemie und werden seit dem Jahre 1901 in den Arbeiten a. d. Kaiserlichen Gesundheitsamte veröffentlicht.

suchung ist die chemische Zusammensetzung der Weine festzustellen und mit der der Naturweine aus der gleichen Gemarkung und Lage zu vergleichen. Besonders hervorzuheben ist, daß nach dem neuen Weingesetz auch ein zu hoher Zuckerzusatz zum Wein verboten ist; der Alkoholgehalt eines gezuckerten Weines darf nicht höher sein als der eines Naturweines von der gleichen Traubensorte und aus der gleichen Lage in guten Jahrgängen. Moste mit 80—85° Oechsle dürfen in der Regel nicht gezuckert werden, da hier im allgemeinen von einem Mangel an Zucker nicht gesprochen werden kann.

Nach § 5 des Weingesetzes vom 7. April 1909 darf gezuckerter Wein nicht unter einer Bezeichnung feilgehalten oder verkauft werden, die auf Reinheit des Weines oder auf besondere Sorgfalt bei Gewinnung der Trauben deutet. Auch ist verboten, in der Benennung anzugeben oder anzudeuten, daß der Wein Wachstum eines bestimmten Weinbergsbesitzers ist.

Erkennung gezuckerter Weine.

Falls zum Auflösen des Zuckers stark salpetersäurehaltiges Wasser verwendet wurde, kann der Salpetersäuregehalt des Weines als Merkmal des Zuckerns dienen. Geringe Mengen Salpetersäure können auch durch Ausspülen der Fässer mit nitrathaltigem Wasser in den Wein gelangen [1]; viele Moste und Weine enthalten von Natur Spuren von Nitraten [2]. Die Salpetersäure im Wein nimmt allmählich ab und verschwindet schließlich ganz [3], so daß selbst bei Zusatz stark nitrathaltigen Wassers dieses Verfahren schließlich im Stiche läßt.

Wenn man die Gemarkung, die Lage und den Jahrgang kennt, denen ein Wein entstammt oder entstammen soll, so ist es häufig möglich, durch den Vergleich der Zusammensetzung des zu untersuchenden Weines mit der Zusammensetzung reiner Weine derselben Gemarkung, Lage und desselben Jahrgangs nachzuweisen, ob ein Zuckerwasserzusatz stattgefunden hat, und wie stark er ungefähr gewesen ist. Die Weinstatistik für Deutschland bietet hierfür ein wertvolles Vergleichsmaterial.

Ältere Angaben über die Erkennung überstreckter Weine, z. B. der Säurerest nach W. Möslinger [4]) und die von L. Grünhut [5]) gegebenen Anhaltspunkte sind heute, wo die Zuckerung gegen früher so erheblich eingeschränkt ist, nicht mehr maßgebend.

2. Verbot der Nachmachung von Wein.

§ 3 des Weingesetzes vom 24. Mai 1901 verbot die gewerbsmäßige Herstellung oder Nachmachung von Wein unter Verwendung bestimm-

---

[1]) E. Egger, Arch. Hyg. 2, 373; 1884; E. Pollak, Chem.-Ztg. 11, 1465, 1623; 1887.

[2]) W. Seifert u. H. Kaserer, Zeitschr. f. landw. Versuchswesen Österreich 6, 555; 1903.

[3]) J. Herz, Repert. anal. Chemie 6, 360; 1886; E. Borgmann, Zeitschr. f. analyt. Chemie 27, 184; 1888; W. Seifert, Österr. Chem.-Ztg. 1, 285; 1898.

[4]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 2, 93; 1899.

[5]) Ebendort 4, 1161; 1901.

ter. einzeln aufgeführter Stoffe und Verfahren. Das neue Weingesetz verfährt summarischer; § 9 besagt: „Es ist verboten, Wein nachzumachen.“ Ausgenommen hiervon ist die Herstellung weinähnlicher Getränke aus Fruchtsäften, Pflanzensäften und Malzauszügen; diese Getränke dürfen aber als Wein nur in solchen Wortverbindungen bezeichnet werden, die die Stoffe kennzeichnen, aus denen sie hergestellt sind. Ferner ist ausgenommen die Herstellung von Haustrunk, der aber nur im eigenen Haushalt des Herstellers verbraucht und nicht an Fremde abgegeben werden darf.

Über die einzelnen Kunst- oder Halbweine und ihre Erkennung im Wein ist folgendes zu bemerken.

a) Tresterwein (petiotisierter Wein).

Die Tresterweine sind infolge ihrer Herstellungsweise (Vergärung von Zuckerlösungen über den Trestern) meist arm an Extraktstoffen, freien Säuren und Stickstoff, aber reich an Gerbstoff und oft auch an Mineralbestandteilen, namentlich an Kali und Kalk, jedoch arm an Phosphorsäure.

Zur Erkennung von Tresterweinen wird in erster Linie der relativ hohe Gerbstoffgehalt herangezogen. Dazu ist zu bemerken, daß man durch starkes Schönen mit leim- oder eiweißartigen Schönungsmitteln einen großen Teil des Gerbstoffs der Tresterweine entfernen kann. Der Gerbstoffgehalt der weißen Traubenweine ist mitunter nicht unerheblich, nämlich dann, wenn der Most längere Zeit mit den Trestern in Berührung geblieben und auf ihnen teilweise oder ganz vergoren ist; in diesem Falle ist aber auch der Extraktgehalt des Weines verhältnißmäßig hoch, da der gärende Most den Trestern bei längerer Berührung mehr Extraktbestandteile zu entziehen vermag. Aus einem hohen Gerbstoffgehalte allein darf daher nicht auf einen Verschnitt mit Tresterwein geschlossen werden; vielmehr müssen hierzu auch die anderen oben mitgeteilten Anhaltspunkte herangezogen werden [1]).

Von M. Barth [2]) ist festgestellt worden, daß der aus den Trestern stammende Teil des Extraktes bei mit den Trestern vergorenen Weinen mindestens das Fünffache des vorhandenen Gerbstoffgehaltes beträgt; Weine, die nach Abzug der fünffachen Menge des Gerbstoffgehaltes vom Gesamtextrakt weniger als 1,5 g Extraktrest in 100 ccm zeigen, sind nach Barth Tresterweine oder Verschnitte von Wein mit Tresterweinen oder übermäßig verlängerte, über Trestern angegorene Weine. W. Fresenius und L. Grünhut [3]) halten den Faktor 5 für zu hoch. Sie beobachteten, daß Tresterweine nur selten an alkalische Erden gebundene Weinsteinsäure enthalten, meist nur Weinstein. Durch Zusatz von Weinsäure und durch starkes Schwefeln wird dieses Kennzeichen verwischt.

[1]) Vgl. über den Nachweis von Tresterwein J. Stern, Zeitschr. f. Nahrungsm.-Unters. u. Hyg. 7, 409; 1893; E. Späth, Zeitschr. f. angew. Chemie 9, 721; 1896.

[2]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 2, 103; 1899.

[3]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 38, 472; 1899.

b) Hefenwein.

Die Hefenweine enthalten in der Regel wenig Extrakt und Säure, dagegen oft viel Mineralbestandteile und Stickstoff.

c) Rosinenwein.

Der rationell hergestellte Rosinenwein kann nach dem bisherigen Stande der Forschung durch die chemische Analyse kaum von Wein aus frischen Trauben unterschieden werden. Er läßt sich mitunter durch seinen eigentümlichen Geschmack erkennen; oft ist er reich an flüchtigen Säuren. Analysen von Rosinenweinen teilte A. Schneegans [1]) mit.

d) Zusatz von Obstmost und Obstwein zum Traubenwein [2]).

Die Äpfel- und Birnenweine unterscheiden sich in reinem Zustand von dem Traubenwein in der chemischen Zusammensetzung nicht unerheblich; der wichtigste Unterschied ist der, daß diese Obstweine keine Weinsteinsäure und weinsteinsauren Salze enthalten. Alle übrigen Unterschiede sind nur graduell; z. B. hat der Äpfelwein in der Regel weniger Alkohol, weniger Säuren, mehr säurefreien Extrakt (sog. Extraktrest) und mehr Mineralbestandteile als die Traubenweine. Sobald Verschnitte von Traubenweinen mit Obstweinen vorliegen, verschwinden diese Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung so weit, daß die Mengen der einzelnen Bestandteile in die Grenzen fallen, die man auch bei reinen Naturweinen beobachtet hat. Selbst der Weinsteingehalt ist hier nicht maßgebend. Durch die Geschmacksprobe läßt sich ein Zusatz von Obstwein zum Traubenwein bisweilen nachweisen.

Nach F. F. Mayer [3]) scheiden bei Zusatz von Ammoniak die Traubenweine Ammonium-Magnesiumphosphat, die Obstweine Calciumphosphat aus, die sich durch ihre Krystallformen unterscheiden; für Mischungen von Obst- und Traubenwein ist das Verfahren nach J. Formánek und O. Laxa [4]) unsicher. K. Portele [5]) empfiehlt die Prüfung der Trübungen des Weins, wenn möglich auch des Gelägers; dieses enthält die charakteristischen Stärkekörner der Äpfel usw. Beerenweine (Stachelbeer-, Johannisbeer-, Heidelbeerwein) geben sich durch ihren Citronensäuregehalt zu erkennen. Kirschwein kann man oft durch Prüfung der Rotweine auf Blausäure feststellen [6]).

---

[1]) Arch. Pharm. **239**, 91, 589; 1901.

[2]) Vgl. hierüber insbesondere P. Kulisch, Landwirtschaftl. Jahrb. **19**, 83; 1890 und W. Seifert, Zeitschr. f. Nahrungsm.-Unters. u. Hyg. **6**, 120; 1892.

[3]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **11**, 337; 1872.

[4]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **2**, 401; 1899; vgl. auch W. Seifert, Österr. Chem.-Ztg. **1**, 265; 1898.

[5]) Zeitschr. f. landw. Versuchswesen Österreich **1**, 241; 1898.

[6]) Karl Windisch, Zeitschr f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **4**, 817; 1901.

3. Vorschriften des Weingesetzes über die Kellerbehandlung der Weine.

Das Weingesetz vom Jahre 1901 gestattete im § 2 Ziffer 1 ganz allgemein die anerkannte Kellerbehandlung einschließlich der Haltbarmachung des Weines, ohne die einzelnen Verfahren erschöpfend aufzuführen, und verbot im § 7 den Zusatz einer Anzahl besonders genannter Stoffe. § 4 des neuen Weingesetzes ermächtigt den Bundesrat, zu bestimmen, welche Stoffe bei der Kellerbehandlung der Weine verwendet werden dürfen. Der Bundesrat hat unter dem 9. Juli 1909 folgende Ausführungsbestimmungen hierzu erlassen. Gestattet ist

A. Allgemein:

1. die Verwendung von frischer, gesunder. flüssiger Weinhefe (Drusen) oder von Reinhefe, um die Gärung einzuleiten oder zu fördern; die Reinhefe darf nur in Traubenmost gezüchtet sein. Der Zusatz der flüssigen Weinhefe darf nicht mehr als 20 Raumteile auf eintausend Raumteile der zu vergärenden Flüssigkeit betragen; doch darf diese Hefemenge zuvor in einem Teile des Mostes oder Weines vermehrt werden; dabei darf der Wein mit einer kleinen Menge Zucker versetzt und von Alkohol befreit werden;

2. die Verwendung von frischer, gesunder, flüssiger Weinhefe (Drusen), um Mängel von Farbe oder Geschmack des Weines zu beseitigen. Der Zusatz darf nicht mehr als einhundertfünfzig Raumteile auf eintausend Raumteile Wein betragen; ein Zusatz von Zucker ist hierbei nicht zulässig;

3. die Entsäuerung mittels reinen gefällten kohlensauren Kalkes;

4. das Schwefeln, sofern hierbei nur kleine Mengen von schwefliger Säure oder Schwefelsäure in die Flüssigkeiten gelangen. Gewürzhaltiger Schwefel darf nicht verwendet werden;

5. die Verwendung von reiner gasförmiger oder verdichteter Kohlensäure oder der bei der Gärung von Wein entstehenden Kohlensäure, sofern hierbei nur kleine Mengen des Gases in den Wein gelangen;

6. die Klärung (Schönung) mittels nachgenannter technisch reiner Stoffe:

a) in Wein gelöster Hausen-, Stör- oder Welsblase,
b) Gelatine,
c) Tannin bei gerbstoffarmem Weine bis zur Höchstmenge von 100 g auf 1000 Liter in Verbindung mit den unter a, b genannten Stoffen,
d) Eiweiß,
e) Käsestoff (Kasein), Milch,
f) spanischer Erde,
g) mechanisch wirkender Filterdichtungsstoffe (Asbest, Cellulose und dergleichen);

7. die Verwendung von ausgewaschener Holzkohle und gereinigter Knochenkohle;

8. das Behandeln der Korkstopfen und das Ausspülen der Aufbewahrungsgefäße mit aus Wein gewonnenem Alkohol oder reinem, mindestens 90 Raumprozente Alkohol enthaltendem Sprit, wobei jedoch der Alkohol nach der Anwendung wieder tunlichst zu entfernen ist; bei dem Versand in Fässern nach tropischen Gegenden auch der Zusatz von solchem Alkohol bis zu einem Raumteil auf einhundert Raumteile Wein zur Haltbarmachung.

B. Bei ausländischem Dessertwein (Süd-, Süßwein):

9. Der Zusatz von kleinen Mengen gebrannten Zuckers (Zuckercouleur);

10. der Zusatz von aus Wein gewonnenem Alkohol oder reinem, mindestens 90 Raumprozente Alkohol enthaltenden Sprit bis zu der im Ursprungsland gestatteten Alkoholmenge.

C. Bei der Herstellung von Haustrunk (§ 11 des Gesetzes):

11. die Verwendung von Citronensäure bei der Verarbeitung von getrockneten Weinbeeren außerhalb solcher Betriebe, aus denen Wein gewerbsmäßig in den Verkehr gebracht wird.

Die Landeszentralbehörde kann die Verwendung von Citronensäure auch bei der Verarbeitung von Rückständen der Weinbereitung und für Betriebe zulassen, aus denen Wein gewerbsmäßig in den Verkehr gebracht wird.

Nur die hier genannten Verfahren der Kellerbehandlung sind zulässig; irgendwelche sonstigen Zusätze zum Wein bei der Kellerbehandlung sind verboten, doch hat der Bundesrat die Ermächtigung, auch weiterhin noch einzelne Zusätze zu gestatten.

Im einzelnen ist hierzu folgendes zu bemerken:

a) Borsäure.

Nach zahlreichen Untersuchungen enthalten fast alle Weine kleine Mengen von Borsäure; F. Schaffer [1]) fand in 28 Weinen 0,008 bis 0,050 g, im Mittel 0,029 g Borsäurehydrat (BO_3H_3) im Liter. Zum Nachweise eines künstlichen Zusatzes von Borsäure ist daher eine quantitative Bestimmung derselben erforderlich.

b) Lösliche Fluorverbindungen.

Ob naturreine Weine Spuren von Fluorverbindungen enthalten, ist noch nicht sicher erwiesen; F. Schaffer [2]) fand Fluor in Naturweinen,

---

[1]) Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. **40**, 478; 1902.

[2]) Bericht des Kantonschemikers des Kantons Bern 1902, S. 2.

F. P. Treadwell und A. A. Koch [1]) nicht. P. Kulisch [2]) bestreitet das Vorkommen von Fluorverbindungen in natürlichen Weinen; A. Kickton und W. Behncke [3]) fanden dagegen in zahlreichen Weinen kleine Mengen Fluor. Auf alle Fälle wird es sich nur um Mengen handeln, die kleiner als 1 mg Fluor in 100 ccm Wein sind.

c) Salicylsäure.

Salicylsäure findet sich in vielen Weinen [4]), auch in verschiedenen Obstarten, namentlich in Himbeeren und Erdbeeren [5]), aber stets nur in kleinen Mengen (höchstens 1 bis 2 mg in 1 kg Obst bzw. 1 Liter Obstsaft). Vielfach scheint sie in der Form des Methylesters vorhanden zu sein.

d) Glycerin.

Die Menge des bei der Gärung entstehenden Glycerins schwankt je nach den Umständen sehr beträchtlich; sie steht in gewissen Beziehungen zu dem Alkoholgehalte. In der Regel entstehen auf 100 Teile Alkohol 5 bis 14 Teile Glycerin. Mehr Glycerin kann scheinbar ein Wein enthalten, wenn ein Teil des bei der Gärung entstandenen Alkohols verschwindet. Dies kann haupstächlich stattfinden: 1. durch langes Lagern der Weine in Fässern; in sehr alten Weinen ist daher mehr Glycerin gefunden worden. 2. durch die Einwirkung des Kahmpilzes kann ein Teil des Alkohols zu Kohlensäure oxydiert worden sein. Im allgemeinen findet man ein höheres Alkohol-Glycerinverhältnis (10 bis 14 Gewichtsteile Glycerin und noch mehr auf 100 Gewichtsteile Alkohol) nur bei feinen Weinen mit einem höheren Gehalte an sonstigen Extraktstoffen. Der Umgärung unterworfene und stärker gestreckte Weine haben oft ein niedriges Alkohol-Glycerinverhältnis.

e) Natron.

Nach O. Krug [6]) enthalten deutsche Weine nicht mehr als 10 mg Natron in 100 ccm. Bei höheren Befunden hat ein Zusatz von Natronsalzen zur Erhöhung der Mineralstoffe stattgefunden.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **43**, 491; 1904.

[2]) Posts Chemisch-technische Analyse **2**, 558; 1907.

[3]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **20**, 193; 1910.

[4]) L. Medicus, Bericht 9. Versamml. d. fr. Verein. bayer. Vertreter d. angew. Chemie in Erlangen. Berlin 1890, Julius Springer, S. 42; A. J. Ferreira da Silva, Annal. chim. analyt. **5**, 381; 1900; **6**, 11; 1901; Hugo Mastbaum, Chem.-Ztg. **25**, 465; 1901; **27**, 829; 1903; A. Cardoso Pereira, Bull. soc. chim [3], **25**, 475; 1901; H. Pellet, Annal. chim. analyt. **5**, 418; 1900; **6**, 327, 328; 1901. Bull. assoc. chim. sucre et dist. **20**, 286; 1902/03; K. Windisch, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **5**, 653; 1902; M. Spica, Gazz. chim. ital. **33**, II, 482; 1903.

[5]) R. Hefelmann, Zeitschr. f. öffentl. Chemie **3**, 171; 1897; Truchon und Martin-Claude, Annal. chim. analyt. **6**, 85; 1901; L. Portes und A. Desmoulière, ebendort **6**, 401; 1901; P. Süß, Zeitschr. f. angew. Chemie **15**, 1041; 1902; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **5**, 1201; 1902; K. Windisch, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **6**, 447; 1903; A. Desmoulière, Bull. sciences pharmacol. **4**, 204; 1902; F. W. Traphage und E. Burke, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 242; 1903.

[6]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **10**, 417; 1905; **13**, 544; 1907.

f) Flüchtige Säuren.

Normale deutsche Weißweine enthalten nur kleine Mengen flüchtiger Säuren, Rotweine zufolge ihrer Darstellung meist mehr. Südländische Weine sowie Süßweine sind in der Regel reich an flüchtigen Säuren [1]). Große Mengen flüchtiger Säuren entstehen im Wein bei dem durch den Essigpilz (Bacterium aceti) hervorgerufenen Essigstich und bei anderen Weinkrankheiten. Der Essigstich macht sich bei gleichem Gehalt der Weine an flüchtigen Säuren um so weniger bemerkbar, je mehr Extrakt und Asche der Wein enthält, je höher die Alkalität der Asche ist, und je mehr die Alkalität die Acidität der im Weine vorhandenen Weinsteinsäure übertrifft [2]).

In Abänderung der früher üblichen Beurteilungsnormen faßte die freie Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie im Jahre 1897 auf Vorschlag von W. Möslinger folgende auf deutsche Weine bezüglichen Beschlüsse [3]):

a) Das erste jugendliche Stadium des Weines ausgenommen, sollen deutsche Weißweine hinsichtlich der flüchtigen Säuren als normal gelten, wenn sie nicht mehr als 0,09, deutsche Rotweine, wenn sie nicht mehr als 0,12 g flüchtige Säuren in 100 ccm aufweisen.

b) Als nicht mehr normal, aber noch nicht zu beanstanden sollen deutsche Weißweine gelten, welche zwar über 0,09, aber nicht über 0,12, deutsche Rotweine, die zwar über 0,12, aber nicht über 0,16 g flüchtige Säuren in 100 ccm enthalten.

c) Deutsche Weißweine, die über 0,12, und deutsche Rotweine, die über 0,16 g flüchtige Säuren in 100 ccm enthalten, stellen keine normale Handelsware vor und sind gutachtlich in dieser Weise zu bezeichnen und zu beanstanden, auch dann, wenn die Kostprobe nichts Auffälliges ergibt.

d) Ein Weißwein oder Rotwein ist dann als „verdorben" im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes anzusehen, wenn bei einem Gehalte von über 0,12 bzw. 0,16 g flüchtigen Säuren in 100 ccm auch die Kostprobe ganz zweifellos und überzeugend das Verdorbensein erweist.

e) Deutsche Edelweine und Weine, die länger als 10 Jahre im Fasse gelagert haben, werden von den Bestimmungen in a, b und c nicht getroffen. Die Beurteilung derselben nach ihrem Gehalte an flüchtigen Säuren hat unter Berücksichtung der besonderen von Fall zu Fall verschiedenen Verhältnisse zu geschehen.

Die Beanstandung eines Weines wegen eines zu hohen Gehaltes an flüchtigen Säuren erfolgt auf Grund des § 10, Ziffer 2, und § 11 des Nahrungsmittelgesetzes vom 14. Mai 1879, der das Verdorbensein des Weines zur Voraussetzung hat. Man muß daher feststellen, ob ein

---

[1]) Vgl. W. Fresenius, Zeitschr. f. analyt Chemie **36**, 118; 1897; Forschungsbericht über Lebensm. **1**, 453; 1894; A. Bornträger und G. Paris, Chem.-Ztg. **22**, 172; 1898.

[2]) W. Möslinger, Forschungsber. über Lebensm. **4**, 339; 1897.

[3]) Forschungsber. überLebensm. **4**, 339; 1897.

Wein durch Essigstich wirklich verdorben und ungenießbar geworden ist, und dies läßt sich nur durch die Geschmacksprobe feststellen; die Bestimmung der flüchtigen Säuren ist nur als ein weiteres Beweismoment oder als Bestätigung des Befundes der Geschmacksprobe anzusehen.

4. Beurteilung der Süßweine.

Man hat nichtkonzentrierte und konzentrierte Süßweine zu unterscheiden. Erstere werden durch Zusatz von Alkohol zu unvergorenem oder nur schwach angegorenem Most, wodurch die Gärung unterdrückt (der Most stumm gemacht) wird, oder durch Zusatz von Zucker zu vergorenem Wein hergestellt. Die konzentrierten Süßweine werden aus Trockenbeeren (Rosinen) oder aus konzentriertem (eingekochtem oder im Vakuum eingedicktem) Most hergestellt; die Trockenbeeren werden entweder für sich ausgepreßt (man läßt auch den Saft freiwillig ausfließen) und vergoren oder mit gewöhnlichem Wein oder Most ausgezogen.

Je nach der Herstellungsweise ist die Zusammensetzung der Süßweine sehr verschieden. Die konzentrierten Süßweine enthalten neben Zucker auch die anderen nicht vergärbaren Extraktstoffe sowie die Mineralstoffe in weit größerer Menge als die gewöhnlichen Weine; namentlich sind sie durch einen höheren Phosphorsäuregehalt ausgezeichnet. Die nichtkonzentrierten Süßweine zeigen dieses Verhalten nicht, sie kommen vielmehr in ihrer Zusammensetzung, abgesehen von dem Zucker- und Alkoholgehalte, den gewöhnlichen Weinen nahe. Die durch Alkoholisieren von Most hergestellten Süßweine enthalten, da eine Gärung fast nicht stattgefunden hat, nur wenig Glycerin; die durch Zusatz von Zucker zu vergorenem Wein hergestellten Süßweine enthalten einen dem durch Gärung entstandenen Alkoholgehalte entsprechenden Glyceringehalt. Nicht selten findet bei der Herstellung solcher Süßweine Zucker- und Alkoholzusatz statt.

Bei der Untersuchung der Süßweine kommt es darauf an, die eigentlichen konzentrierten Süßweine von den nicht konzentrierten minderwertigen zu unterscheiden und gegebenenfalls den Grad der Konzentration zu ermitteln. Die Merkmale des konzentrierten Süßweines sind oben bereits genannt: hoher zuckerfreier Extrakt- und Aschengehalt, insbesondere auch hoher Phosphorsäuregehalt. Bereits im Jahre 1886 hat die freie Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie Beschlüsse in bezug auf den zu fordernden Gehalt der Süßweine an zuckerfreiem Extrakt und Phosphorsäure gefaßt [1]; der damals festgesetzte Grenzwert für den zuckerfreien Extrakt ist jetzt nicht mehr maßgebend, da zur Bestimmung des Extraktgehaltes und des Zuckers jetzt andere Tabellen benutzt werden.

Eine besondere Stellung unter den konzentrierten Süßweinen nehmen der Tokayerwein und die übrigen österreichisch-ungarischen konzen-

[1]) Bericht über die 5. Versamml. d. fr. Verein. bayer. Vertreter d. angew. Chemie zu Würzburg am 6. und 7. August 1886. Berlin 1887, Julius Springer. S. 41.

trierten Süßweine ein. Sie sind besonders stark konzentriert und daher auch in der Regel reicher an zuckerfreiem Extrakt und an Phosphorsäure als die übrigen in Frage kommenden Süßweine; L. Röseler [1]) hat an der Hand eines großen Untersuchungsmaterials dargetan, daß ihr Phosphorsäuregehalt in der Regel mindestens 0,055 g in 100 ccm beträgt.

Bezüglich der Beurteilung der Süßweine hat die freie Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie im Jahre 1897 auf Grund eines Vorschlages von W. Fresenius folgende Beschlüsse gefaßt [2]):

1. Die Begutachtung der Süßweine hat sich in erster Line darüber auszusprechen, ob ein konzentrierter Süßwein vorliegt oder nicht. Sie hat ferner auf Grund der analytischen Daten eine Charakterisierung der Herstellungsart zu geben. Wenn die auf diese Weise erkannte Herstellungsart mit der in dem Ursprungslande, aus dem der betreffende Wein seiner Benennung nach stammen soll, üblichen und erlaubten in Widerspruch steht, so hat Beanstandung einzutreten.

2. Als charakteristische Kennzeichen konzentrierter Süßweine sind hohes zuckerfreies Extrakt und hoher Gehalt an Phosphorsäure anzusehen. Für konzentrierte Süßweine sind in 100 ccm mindestens zu fordern 3 g zuckerfreies Extrakt [3]) (bei Ungarsüßweinen 3,5 g) und 0,03 g Phosphorsäure (bei Ungarsüßweinen 0,055).

3. Diese Kennzeichen sind nur in Verbindung mit der Gesamtanalyse zu benutzen.

4. Bei der Beurteilung der Süßweine ist der Glyceringehalt von wesentlicher Bedeutung, um einen Schluß auf den Grad der Vergärung des Weines zu gestatten. Ein nicht sehr früh gespriteter Süßwein soll mindestens 6 g Mostgärungsalkohol in 100 ccm enthalten.

5. Die Bezeichnung Medizinalsüßwein hat keine wissenschaftliche Berechtigung; wenn sie aber gebraucht wird, so ist zu verlangen, daß ein konzentrierter Süßwein vorliegt.

Abgesehen von der Glycerinbestimmung kann auch die getrennte Bestimmung der Dextrose und Lävulose in Süßweinen Aufschlüsse über die Art der Herstellung geben. Bei der Gärung wird von der Hefe zuerst und vorwiegend die Dextrose zerlegt, so daß ein teilweise vergorener Wein mehr Lävulose als Dextrose enthält. Wenn daher in einem Süßwein die Lävulose überwiegt, so ist anzunehmen, daß eine Vergärung, sei es von konzentriertem Traubensafte, sei es von künstlich zugesetztem Zucker, stattgefunden hat. In Süßweinen, die durch Alkoholzusatz zu Most oder durch Zuckerzusatz zu ausgegorenem Wein oder durch Ausziehen von Trockenbeeren mit fertigem Wein hergestellt sind, werden oft ungefähr gleiche Menge Dextrose und Lävulose enthalten sein.

Ein Alkoholzusatz ist bei vielen Süßweinen üblich, nach dem Weingesetze auch nicht zu beanstanden. Tokayerweine pflegen nicht mit

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **34**, 354; 1895.

[2]) Forschungsber. über Lebensm. 4, 300; 1897.

[3]) Indirektes Extrakt nach Halenke-Möslinger, Zucker als Invertzucker.

Alkohol versetzt zu werden. Infolge des Gipsens sind die Süß- und Südweine oft reich an Schwefelsäure; auch enthalten sie häufig reichlich flüchtige Säuren [1]). Der Gehalt an nichtflüchtigen Säuren ist gewöhnlich nicht hoch.

Anhang.

Obst- und Beerenweine.

Die Untersuchung der Obst- und Beerenweine erfolgt im allgemeinen nach den für Traubenweine gebräuchlichen Verfahren.

Das Weingesetz vom 7. April 1909 nimmt auf diese weinähnlichen Getränke nur im § 10 Bezug. Nach den Ausführungsbestimmungen vom 9. Juli 1909 dürfen bei deren Herstellung folgende Stoffe nicht verwendet werden: Lösliche Aluminiumsalze (Alaun u. dgl.), Ameisensäure, Baryumverbindungen, Benzoesäure, Borsäure, Eisencyanverbindungen (Blutlaugensalze), Farbstoffe mit Ausnahme von kleinen Mengen gebrannten Zuckers (Zuckercouleur), Fluorverbindungen, Formaldehyd und solche Stoffe, die bei ihrer Verwendung Formaldehyd abgeben, Glycerin, Kermesbeeren, Magnesiumverbindungen, Oxalsäure, Salicylsäure, unreiner (freien Amylalkohol enthaltender) Sprit, unreiner Stärkezucker, Stärkesirup, Strontiumverbindungen, Wismutverbindungen, Zimtsäure, Zinksalze, Salze und Verbindungen der vorbezeichneten Säuren sowie der schwefligen Säure (Sulfite, Metasulfite u. dgl.). Nach § 2 des Süßstoffgesetzes vom 7. Juli 1902 ist der Zusatz künstlicher Süßstoffe zu Obst- und Beerenwein durchaus verboten, also auch nicht gegen Deklaration zulässig. Im übrigen ist bezüglich der Beurteilung der Obst- und Beerenweine das Nahrungsmittelgesetz vom 12. Mai 1879 maßgebend.

Die Obst- und Beerenweine müssen im Verkehr Bezeichnungen tragen, die die Stoffe kennzeichnen, aus denen sie hergestellt sind.

Schaumweine.

Nach § 15 des Weingesetzes vom 7. April 1909 dürfen irgendwie verfälschte Weine nicht zur Herstellung von Schaumwein verwendet werden. Die für Obst- und Beerenweine verbotenen Stoffe (vgl. vorher) dürfen auch dem Schaumwein nicht zugesetzt werden. Über die Bezeichnung der Schaumweine trifft § 17 des Weingesetzes Bestimmungen: Das Land der Flaschenfüllung muß angegeben werden; bei nicht ausschließlich durch Flaschengärung gewonnenen Schaumweinen muß der Zusatz von fertiger Kohlensäure deklariert werden. Obst- und Beerenschaumweine müssen entsprechend ihrer Abstammung bezeichnet sein. Das Süßstoffgesetz vom 7. Juli 1909 verbietet den Zusatz von künstlichen Süßstoffen zum Schaumwein.

Die Traubenschaumweine sind häufig verhältnismäßig arm an zuckerfreiem Extrakt und namentlich an Mineralbestand-

[1]) W. Fresenius, Forschungsber. über Lebensm. 1, 449; 1894.

Tab. I.

Alkoholtafel nach K. Windisch.

Spez. Gewicht des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprozent Alkohol
1,0000	0,00	0,00
0,9998	0,11	0,13
6	0,21	0,27
4	0,32	0,40
2	0,42	0,53
0	0,53	0,67
0,9988	0,64	0,80
6	0,74	0,93
4	0,85	1,07
2	0,96	1,20
0	1,06	1,34
0,9978	1,17	1,48
6	1,28	1,61
4	1,39	1,75
2	1,50	1,88
0	1,60	2,02
0,9968	1,71	2,16
6	1,82	2,30
4	1,93	2,44
2	2,04	2,58
0	2,16	2,72
0,9958	2,27	2,86
6	2,38	3,00
4	2,49	3,14
2	2,60	3,28
0	2,72	3,42
0,9948	2,82	3,56
6	2,94	3,71
4	3,06	3,85
2	3,17	4,00
0	3,29	4,14
0,9938	3,40	4,29
6	3,52	4,43
4	3,64	4,58
2	3,75	4,73
0	3,87	4,88
0,9928	3,99	5,03
6	4,11	5,18
4	4,23	5,33
2	4,35	5,48
0	4,47	5,63
0,9918	4,59	5,78
6	4,71	5,93
4	4,83	6,09

Spez. Gewicht des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprozent Alkohol
0,9912	4,95	6,24
0	5,08	6,40
0,9908	5,20	6,55
6	5,32	6,71
4	5,45	6,86
2	5,57	7,02
0	5,70	7,18
0,9898	5,83	7,34
6	5,95	7,50
4	6,08	7,66
2	6,21	7,82
0	6,34	7,99
0,9888	6,47	8,15
6	6,59	8,31
4	6,73	8,48
2	6,86	8,64
0	6,99	8,81
0,9878	7,12	8,98
6	7,26	9,15
4	7,39	9,32
2	7,53	9,48
0	7,66	9,66
0,9868	7,80	9,83
6	7,94	10,00
4	8,07	10,17
2	8,21	10,35
0	8,35	10,52
0,9858	8,49	10,70
6	8,63	10,88
4	8,77	11,05
2	8,91	11,23
0	8,98	11,41
0,9848	9,20	11,59
6	9,34	11,77
4	9,49	11,95
2	9,63	12,14
0	9,78	12,32
0,9838	9,92	12,50
6	10,07	12,69
4	10,22	12,88
2	10,36	13,06
0	10,52	13,25
0,9828	10,66	13,44

Spez. Gewicht des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprozent Alkohol
0,9826	10,81	13,63
4	10,96	13,82
2	11,12	14,01
0	11,27	14,20
0,9818	11,42	14,39
6	11,57	14,58
4	11,72	14,77
2	11,88	14,97
0	12,03	15,16
0,9808	12,19	15,36
6	12,34	15,55
4	12,50	15,75
2	12,65	15,95
0	12,81	16,14
0,9798	12,97	16,34
6	13,13	16,54
4	13,28	16,74
2	13,44	16,94
0	13,60	17,14
0,9788	13,76	17,34
6	13,92	17,54
4	14,08	17,74
2	14,23	17,94
0	14,39	18,14
0,9778	14,55	18,34
6	14,71	18,54
4	14,87	18,74
2	15,03	18,94
0	15,19	19,14
0,9768	15,35	19,34
6	15,51	19,55
4	15,67	19,75
2	15,83	19,95
0	15,99	20,15
0,9758	16,15	20,35
6	16,31	20,55
4	16,47	20,75
2	16,63	20,96
0	16,79	21,16
0,9748	16,95	21,36
6	17,11	21,56
4	17,27	21,76
2	17,42	21,96
0	17,58	22,16

Spez. Gewicht des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprozent Alkohol	Spez. Gewicht des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprozent Alkohol	Spez. Gewicht des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprozent Alkohol
0,9738	17,74	22,35	0,9698	20,81	26,22	0,9658	23,65	29,81
6	17,90	22,55	6	20,96	26,41	6	23,79	29,89
4	18,05	22,75	4	21,10	26,59	4	23,93	30,15
2	18,21	22,95	2	21,25	26,78	2	24,06	30,32
0	18,37	23,14	0	21,40	26,96	0	24,19	30,49
0,9728	18,52	23,34	0,9688	21,54	27,14	0,9648	24,33	30,66
6	18,68	23,54	6	21,69	27,33	6	24,46	30,82
4	18,84	23,73	4	21,83	27,51	4	24,59	30,99
2	18,99	23,93	2	21,98	27,69	2	24,73	31,16
0	19,14	24,12	0	22,12	27,87	0	24,85	31,32
0,9718	19,30	24,32	0,9678	22,26	28,05	0,9638	24,99	31,49
6	19,45	24,51	6	22,40	28,23	6	25,12	31,65
4	19,60	24,70	4	22,54	28,41	4	25,25	31,81
2	19,76	24,89	2	22,68	28,59	2	25,37	31,98
0	19,91	25,08	0	22,82	28,76	0	25,50	32,14
0,9708	20,06	25,27	0,9668	22,96	28,94	0,9628	25,63	32,30
6	20,21	25,47	6	23,10	29,10	6	25,76	32,46
4	20,36	25,66	4	23,24	29,29	4	25,88	32,62
2	20,51	25,84	2	23,38	29,45	2	26,01	32,78
0	20,66	26,03	0	23,52	29,64	0	26,13	32,93

Tab. II.

Zur Ermittelung der Zahl E, welche für die Wahl des bei der Extraktbestimmung des Weines anzuwendenden Verfahrens maßgebend ist; nach den Angaben der Kaiserlichen Normal-Eichungs-Kommission berechnet im Kaiserlichen Gesundheitsamte.
(Extrakttafel.)

x	E	x	E	x	E	x	E	x	E
1,0000	0,00	1,0030	0,77	1,0060	1,55	1,0090	2,32	1,0120	3,10
2	0,05	2	0,82	2	1,60	2	2,38	2	3,15
4	0,10	4	0,87	4	1,65	4	2,43	4	3,20
6	0,15	6	0,93	6	1,70	6	2,48	6	3,26
8	0,20	8	0,98	8	1,76	8	2,53	8	3,31
1,0010	0,26	1,0040	1,03	1,0070	1,81	1,0100	2,58	1,0130	3,36
2	0,31	2	1,08	2	1,86	2	2,63	2	3,41
4	0,36	4	1,13	4	1,91	4	2,69	4	3,46
6	0,41	6	1,18	6	1,96	6	2,74	6	3,51
8	0,46	8	1,24	8	2,01	8	2,79	8	3,56
1,0020	0,52	1,0050	1,29	1,0080	2,07	1,0110	2,84	1,0140	3,62
2	0,57	2	1,34	2	2,12	2	2,89	2	3,67
4	0,62	4	1,39	4	2,17	4	2,94	4	3,72
6	0,67	6	1,45	6	2,22	6	3,00	6	3,77
8	0,72	8	1,50	8	2,27	8	3,05	8	3,82

x	E	x	E	x	E	x	E	x	E
1,0150	3,87	1,0240	6,20	1,0330	8,53	1,0420	10,87	1,0510	13,21
2	3,93	2	6,25	2	8,59	2	10,92	2	13,26
4	3,98	4	6,31	4	8,64	4	10,97	4	13,31
6	4,03	6	6,36	6	8,69	6	11,03	6	13,36
8	4,08	8	6,41	8	8,74	8	11,08	8	13,42
1,0160	4,13	1,0250	6,46	1,0340	8,79	1,0430	11,13	1,0520	13,47
2	4,19	2	6,51	2	8,85	2	11,18	2	13,52
4	4,24	4	6,56	4	8,90	4	11,23	4	13,57
6	4,29	6	6,62	6	8,95	6	11,28	6	13,62
8	4,34	8	6,67	8	9,00	8	11,34	8	13,68
1,0170	4,39	1,0260	6,72	1,0350	9,05	1,0440	11,39	1,0530	13,73
2	4,44	2	6,77	2	9,10	2	11,44	2	13,78
4	4,50	4	6,82	4	9,16	4	11,49	4	13,83
6	4,55	6	6,88	6	9,21	6	11,55	6	13,89
8	4,60	8	6,93	8	9,26	8	11,60	8	13,94
1,0180	4,65	1,0270	6,98	1,0360	9,31	1,0450	11,65	1,0540	13,99
2	4,70	2	7,03	2	9,36	2	11,70	2	14,04
4	4,75	4	7,08	4	9,42	4	11,75	4	14,09
6	4,81	6	7,13	6	9,47	6	11,81	6	14,14
8	4,86	8	7,19	8	9,52	8	11,86	8	14,20
1,0190	4,91	1,0280	7,24	1,0370	9,57	1,0460	11,91	1,0550	14,25
2	4,96	2	7,29	2	9,62	2	11,96	2	14,30
4	5,01	4	7,34	4	9,68	4	12,01	4	14,35
6	5,06	6	7,39	6	9,73	6	12,06	6	14,41
8	5,11	8	7,45	8	9,78	8	12,12	8	14,46
1,0200	5,17	1,0290	7,50	1,0380	9,83	1,0470	12,17	1,0560	14,51
2	5,22	2	7,55	2	9,88	2	12,22	2	14,56
4	5,27	4	7,60	4	9,93	4	12,27	4	14,61
6	5,32	6	7,65	6	9,99	6	12,32	6	14,67
8	5,38	8	7,70	8	10,04	8	12,38	8	14,72
1,0210	5,43	1,0300	7,76	1,0390	10,09	1,0480	12,43	1,0570	14,77
2	5,48	2	7,81	2	10,14	2	12,48	2	14,82
4	5,53	4	7,86	4	10,19	4	12,53	4	14,87
6	5,58	6	7,91	6	10,25	6	12,58	6	14,93
8	5,64	8	7,97	8	10,30	8	12,64	8	14,98
1,0220	5,69	1,0310	8,02	1,0400	10,35	1,0490	12,69	1,0580	15,03
2	5,74	2	8,07	2	10,40	2	12,74	2	15,08
4	5,79	4	8,12	4	10,45	4	12,79	4	15,14
6	5,84	6	8,17	6	10,51	6	12,84	6	15,19
8	5,89	8	8,22	8	10,56	8	12,90	8	15,24
1,0230	5,94	1,0320	8,27	1,0410	10,61	1,0500	12,95	1,0590	15,29
2	6,00	2	8,33	2	10,66	2	13,00	2	15,35
4	6,05	4	8 38	4	10,71	4	13,05	4	15,40
6	6,10	6	8,43	6	10,76	6	13,10	6	15,45
8	6,15	8	8,48	8	10,82	8	13,15	8	15,50

x	E	x	E	x	E	x	E	x	E
1,0600	15,55	1,0690	17,90	1,0780	20,26	1,0870	22,62	1,0960	24,99
2	15,61	2	17,95	2	20,31	2	22,67	2	25,04
4	15,66	4	18,01	4	20,36	4	22,72	4	25,09
6	15,71	6	18,06	6	20,41	6	22,78	6	25,14
8	15,76	8	18,11	8	20,47	8	22,83	8	25,20
1,0610	15,81	1,0700	18,16	1,0790	20,52	1,0880	22,88	1,0970	25,25
2	15,87	2	18,22	2	20,57	2	22,93	2	25,30
4	15,92	4	18,27	4	20,62	4	22,99	4	25,36
6	15,97	6	18,32	6	20,68	6	23,04	2	25,41
8	16,02	8	18,37	8	20,73	8	23,09	8	25,46
1,0620	16,07	1,0710	18,43	1,0800	20,78	1,0890	23,14	1,0980	25,51
2	16,13	2	18,48	2	20,83	2	23,20	2	25,56
4	16,18	4	18,53	4	20,89	4	23,25	4	25,62
6	16,23	6	18,58	6	20,94	6	23,30	6	25,67
8	16,28	8	18,63	8	20,99	8	23,35	8	25,72
1,0630	16,33	1,0720	18,69	1,0810	21,04	1,0900	23,41	1,0990	25,78
2	16,39	2	18,74	2	21,10	2	23,46	2	25,83
4	16,44	4	18,79	4	21,15	4	23,51	4	25,88
6	16,49	6	18,84	6	21,20	6	23,57	6	25,93
8	16,54	8	18,90	8	21,25	8	23,62	8	25,99
1,0640	16,60	1,0730	18,95	1,0820	21,31	1,0910	23,67	1,1000	26,04
2	16,65	2	19,00	2	21,36	2	23,72	2	26,09
4	16,70	4	19,05	4	21,41	4	23,77	4	26,14
6	16,75	6	19,10	6	21,46	6	23,83	6	26,20
8	16,80	8	19,16	8	21,52	8	23,88	8	26,25
1,0650	16,86	1,0740	19,21	1,0830	21,57	1,0920	23,93	1,1010	26,30
2	16,91	2	19,26	2	21,62	2	23,99	2	26,35
4	16,96	4	19,31	4	21,67	4	24,04	4	26,41
6	17,01	6	19,37	6	21,73	6	24,09	6	26,46
8	17,07	8	19,42	8	21,78	8	24,14	8	26,51
1,0660	17,12	1,0750	19,47	1,0840	21,83	1,0930	24,20	1,1020	26,56
2	17,17	2	19,52	2	21,88	2	24,25	2	26,62
4	17,22	4	19,58	4	21,94	4	24,30	4	26,67
6	17,27	6	19,63	6	21,99	6	24,35	6	26,72
8	17,33	8	19,68	8	22,04	8	24,41	8	26,78
1,0670	17,38	1,0760	19,73	1,0850	22,09	1,0940	24,46	1,1030	26,83
2	17,43	2	19,79	2	22,15	2	24,51	2	26,88
4	17,48	4	19,84	4	22,20	4	24,57	4	26,93
6	17,54	6	19,89	6	22,25	6	24,62	6	26,99
8	17,59	8	19,94	8	22,30	8	24,67	8	27,04
1,0680	17,64	0,1770	20,00	1,0860	22,36	1,0950	24,72	1,1040	27,09
2	17,69	2	20,05	2	22,41	2	24,78	2	27,15
4	17,75	4	20,10	4	22,46	4	24,82	4	27,20
6	17,80	6	20,15	6	22,51	6	24,88	6	27,25
8	17,85	8	20,20	8	22,57	8	24,93	8	27,30

x	E	x	E	x	E	x	E	x	E
1,1050	27,35	1,1070	27,88	1,1090	28,41	1,1110	28,94	1,1130	29,47
2	27,41	2	27,93	2	28,46	2	28,99	2	29,52
4	27,46	4	27,99	4	28,51	4	29,04	4	29,57
6	27,51	6	28,04	6	28,57	6	29,09	6	29,62
8	27,57	8	28,09	8	28,62	8	29,15	8	29,68
								1,1140	29,73
1,1060	27,62	1,1080	28,15	1,1100	28,67	1,1120	29,20	2	29,78
2	27,67	2	28,20	2	28,73	2	29,52	4	29,83
4	27,72	4	28,25	4	28,78	4	29,31	6	29,89
6	27,78	6	28,30	6	28,83	6	29,36	8	29,94
8	27,83	8	28,36	8	28,88	8	29,41	1,1150	29,99

teilen. L. Grünhut[1]) hatte daraus geschlossen, daß zur Herstellung der Schaumweine häufig stark gewässerte Weine verwendet würden. P. Kulisch[2]) wies indessen nach, daß diese besonderen Verhältnisse durch die Beschaffenheit der verwendeten Klaretmoste und die Art der Herstellung der Schaumweine (nochmalige Vergärung auf der Flasche und Verdünnung durch den Likörzusatz) bedingt sind.

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 37, 231; 1898; Weinbau und Weinhandel **16**, 253; 1898.

[2]) Zeitschr. f. angew. Chemie **10**, 573, 610; 1898.

Bier.

Von

Prof. Dr. C. J. Lintner, München.

Bier ist ein vorherrschend aus Gerstenmalz, Wasser und Hopfen durch Gärung mittels Hefe hergestelltes Getränk. Besondere Biersorten (Weißbier), welche meist nur eine lokale Bedeutung besitzen, werden auch aus Weizenmalz oder einem Gemenge von Gersten- und Weizenmalz hergestellt.

Andere stärkehaltige Rohmaterialien, wie Mais, Reis, Stärkemehl oder Zucker, zur Bierbereitung zu verwenden, ist nicht in allen Ländern gestattet.

Zum Zwecke der Bierbereitung wird das zerkleinerte Malz mit Wasser gemischt und die Mischung (Maische) allmählich auf 75° gebracht. Man erreicht diese Temperatur entweder dadurch, daß man einen bestimmten Anteil der Maische kocht und mit dem nicht gekochten vereinigt (Dekoktionsverfahren), oder dadurch, daß man gleich mit Wasser von höherer Temperatur einmaischt oder bei kaltem Einmaischen Wärme zuführt (Infusionsverfahren). Durch das Maischen werden die löslichen Bestandteile des Malzes ausgezogen (Zucker, stickstoffhaltige Bestandteile und Mineralstoffe) und das unlösliche Stärkemehl unter dem Einfluß der Diastase in Maltose und (Achroo-) Dextrine übergeführt. In geringem Umfange findet auch ein Abbau von Eiweißstoffen des Malzes durch proteolytische Enzyme statt. Die beim Maischen entstehende süße Flüssigkeit (Würze) wird von dem Ungelösten (den Trebern) getrennt und mit Hopfen gekocht. Die gehopfte Würze wird abgekühlt und mit Hefe zur Gärung angestellt. Man unterscheidet die Unter- und die Obergärung. Die Hauptmenge des Bieres wird auf dem Wege der Untergärung, welche in die Haupt- und Nachgärung zerfällt, mit Anwendung bestimmter Heferassen hergestellt. Die Hauptgärung verläuft bei 5—10° in offenen Gärbottichen, die Nachgärung, durch welche das Bier erst die Konsumreife erlangt, in Fässern bei einer Temperatur von 5—0°. Bei der Hauptgärung wird der Zucker der Bierwürze bis auf einen kleinen Rest in Alkohol und Kohlensäure gespalten. Während der Nachgärung vollzieht sich die Klärung des Bieres und dessen Sättigung mit Kohlensäure.

Der Obergärung, welche bei 10—20° vor sich geht, bedient man sich vorzugsweise zur Herstellung des Weißbieres.

Das konsumreife Bier soll eine klare, moussierende und Schaum haltende, rein und prickelnd mehr oder weniger nach Malz und Hopfen schmeckende Flüssigkeit von der Farbe des Biertypus, hellweingelb bis dunkelbraun, darstellen.

Rohmaterialien.

Wasser, Gerste (Weizen), Hopfen sowie das aus der Gerste (Weizen) bereitete Malz; ferner Farbmalz.

Eine planmäßige Untersuchung derselben, insbesondere des Malzes, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung hauptsächlich maßgebend sind für das gute Gelingen des Brauprozesses sowie für die gute Zusammensetzung des Bieres bildet die beste Grundlage für die Betriebskontrolle. Neben der chemisch-technischen ist von nicht geringerer Bedeutung die mikroskopisch-biologische Betriebskontrolle, welche außerhalb des Rahmens des vorliegenden Werkes fällt. Es sei daher bezüglich letzterer auf P. Lindners „Mikroskopische Betriebskontrolle in den Gärungsgewerben", Berlin, Paul Parey, ferner A. Klöcker, „Die Gärungsorganismen in der Theorie und Praxis der Alkoholgärungsgewerbe", Stuttgart, Max Waag, endlich H. Will, „Anleitung zur biologischen Begutachtung von Bierwürze, Bierhefe, Bier und Brauwasser, zur Betriebskontrolle sowie zur Hefereinzucht, München und Berlin, R. Oldenbourg, hingewiesen. (Vgl. auch Windisch, „Das chemische Laboratorium des Brauers." Berlin, Paul Parey. — Fr. Weber, Anleitung zu den chemisch-technischen Untersuchungsmethoden für Brauer. Karlsruhe i. B., Verlag der Bad. Versuchsstation für Brauerei und Mälzerei. — Jakob, Brauerei- und Mälzereibetriebskontrolle. Nürnberg, J. L. Stich.)

Untersuchungsmethoden.

Wasser. Die Anforderungen, welche an das zum Bierbrauen zu verwendende Wasser gestellt werden müssen, entsprechen im allgemeinen denjenigen an Trinkwasser. Die anzuwendenden Untersuchungsmethoden für Brauwasser sind dieselben wie für Trink- oder Nutzwasser (siehe Bd. II, S. 224.) Gröbere Verunreinigungen durch Salpeter- oder salpetrige Säure, Ammoniak, Phosphorsäure, Chlor, Schwefelwasserstoff sind, da sie auf starke Bodenverunreinigungen zurückzuführen sind, im Brauwasser zu beanstanden. Eisenhaltiges Brauwasser ist für die Zwecke der Mälzerei schlecht geeignet und gibt beim Brauen dunklere Biere. Kochsalzhaltiges Wasser wirkt bei der Malzbereitung, wenn die Gerste mit demselben geweicht war, verzögernd auf das Wachstum des Keimlings, als Bestandteil des Maischwassers soll Kochsalz günstig auf die Klärung und den Geschmack des Bieres einwirken. Dagegen ist ein mäßig hoher Gipsgehalt in Brauwasser erwünscht. Allzu weiches Brauwasser, in welchem die Hefe wegen Kalkmangels

leicht degeneriert, pflegt man durch Zusatz von Gips künstlich zu härten (10 g Gips zum Hektoliter Brauwasser). Ein sehr hoher Gipsgehalt erscheint dagegen bedenklich, da Biere aus gipsreichem Wasser größere Neigung zur Glutintrübung haben und beim Pasteurisieren starke Eiweißausscheidungen geben. All zu weiches Wasser ist auch schlecht brauchbar zum Weichen der Gerste, da es nicht imstande ist, die in der Spelze vorhandenen herb und bitter schmeckenden Gerbstoffe und Harze zu entfernen. Dazu ist die Anwesenheit von Calciumbicarbonat erforderlich.

Zu hoher Gehalt an kohlensaurem Kalk und selbst sehr geringe Mengen von Natriumcarbonat bewirken durch die Lösung gewisser Hopfenbestandteile (Phlobaphene) ein Zufärben der Würze, so daß solches Wasser für die Herstellung heller Biere ungeeignet erscheint. Die Carbonate neutralisieren die natürliche Säure des Malzes und der Würze und beeinträchtigen dadurch unter Umständen die Extraktausbeute aus dem Malze und die Haltbarkeit des Bieres.

Der Keimgehalt eines Brauwassers soll gering sein, insbesondere soll es keine bierschädlichen Keime (Bakterien, wilde Hefen) enthalten, wenn es ungekocht zum Reinigen der Geräte benutzt wird. Durch Kochen werden die meisten der vorhandenen Organismen unschädlich gemacht, und man kann daher ein durch Pilze stark verunreinigtes Wasser durch Kochen brauchbarer machen.

Ein chemisch einwandfreies Wasser ist stets noch biologisch auf seine Brauchbarkeit für Brauereizwecke zu untersuchen.

Hopfen. Der Hopfen im Sinne des Brauers besteht aus den reifen Fruchtständen der weiblichen Blüten, Hopfenkätzchen oder Zapfen der Hopfenpflanze (Humulus lupulus). Die Vor- und Deckblätter der Zapfen sind an den unteren und inneren Teilen mit einem hellgelben klebrigen Mehl, den sog. Lupulinkörnern, bedeckt. Das Lupulin ist ein Drüsensekret und hauptsächlich der Träger der aromatischen und bitteren Bestandteile des Hopfens. Die Qualität des Hopfens ist abhängig von der Provenienz, von den Kultur- und Witterungsverhältnissen sowie von der Behandlung nach der Ernte. Das Aroma der geernteten Zapfen und ihre Beschaffenheit hinsichtlich Gestaltung, Reinheit und Gleichmäßigkeit der Farbe und Mehlgehalt bilden das praktische Kriterium für die Wertschätzung des Hopfens.

Die größte Sorgfalt muß dem Hopfen zugewendet werden, um ihn als Handelsware für unbestimmte Zeit mit allen seinen dem Brauer wichtigen Eigenschaften zu erhalten; denn der Hopfen ist sehr leicht tiefgreifenden und seine Brauchbarkeit aufhebenden Veränderungen unterworfen. Solche treten insbesondere rasch nach der Ernte ein, besonders bei feuchter Ernte, und wenn die Trocknung nicht in kürzester Zeit bewirkt worden ist. Man pflegt den Hopfen, wenn er bei feuchtem Erntewetter nicht natürlich lufttrocken gebracht werden kann, künstlich mittels Wärme in Trockenstuben und auf Darren zu trocknen und auch behufs besserer Konservierung zu schwefeln. Das letztere Mittel wird öfter dazu benützt, einem nicht farbschönen Hopfen ein

besseres Ansehen zu verleihen, und wird daher von Brauern nicht immer gern gesehen.

Man unterscheidet die Hopfensorten nach der Provenienz und nach der Zeit der Reife (Früh- und Späthopfen). Die Provenienz ist maßgebend für gewisse spezifische Eigenschaften, insbesondere das Aroma. In der Provenienzbezeichnung liegt zugleich eine gewisse Bewertung des Hopfens, und es gelten z. B. der böhmische Saazer, die bayrischen Spalter und Hallertauer, der englische „Goldings" von Kent als edelste Sorten. Im Handel findet sich auch die Bezeichnung „Lagerbierhopfen", welcher aber selten eine einheitliche Sorte, sondern meist eine Mischung aus zum Teil besserem mit oft sehr geringwertigem Hopfen bildet.

Die Beurteilung des Hopfens geschieht vornehmlich auf Grund einer mechanischen Prüfung nach Gestaltung des Zapfens, Mehlgehalt (Lupulin), Körnergehalt (Samen), Reinheit der Pflücke, Feuchtigkeit, Farbe und Geruch. Der Hopfen soll auch gesund sein, keine Parasiten sowie Schimmelpilze enthalten. Schlecht konservierter alter Hopfen besitzt einen ausgeprägten käsigen Geruch, das Mehl hat eine orangegelbe bis braune Farbe angenommen und ist harzig geworden, während es sonst ölig erscheint, desgleichen sind die Schuppen der Zapfen trocken harzig.

In der chemischen Zusammensetzung des Hopfens unterscheiden wir neben den allgemeinen Pflanzenbestandteilen wie Cellulose, Fett, Wachs, stickstofffreien Extraktstoffen und Mineralstoffen die spezifischen Hopfenbestandteile, auf deren Anwesenheit die Verwendung des Hopfens zum Bierbrauen beruht, wie das Hopfenöl, die Hopfenbittersäuren (α-Säure oder Humulon $C_{20}H_{32}O_5$. β-Säure oder Lupulinsäure $C_{25}H_{36}O_4$), die Hopfenharze (2 bittere Weichharze, α- und β-Harz, und ein geschmackloses Hartharz, γ-Harz) und endlich den Hopfengerbstoff.

Die Untersuchung des Hopfens beschränkt sich gewöhnlich auf die Bestimmung des Wassergehaltes und den Nachweis einer vorgenommenen Schwefelung. Die Wasserbestimmung kann durch Trocknen bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur zur Ausführung kommen, nachdem nachgewiesen ist, daß der durch Verdampfung von ätherischem Öl entstehende Fehler vernachlässigt werden kann. Man trocknet im Lufttrockenschrank 2—3 g Hopfen in Trockengläschen (7 cm hoch, 5 cm weit) 11 Stunden oder im Leuchtgasstrom in der Trockenente 4 Stunden. Die früher angewendete Trocknung im Vakuum über Schwefelsäure gibt zu niedrige Resultate (G. Barth, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1897, 153). Nach O. Neumann (Wochenschr. für Brauerei 1910, 283) genügt eine Trocknung von 3 Stunden bei 70—75° C, wenn der Hopfen auf einer Fleischhackmaschine, wie sie im Haushalte bekannt ist, zerkleinert wurde. Der Wassergehalt des Hopfens läßt sich auch mit dem Apparat von F. J. Hoffmann (zu beziehen von dem Institut für Gärungsgewerbe in Berlin) bestimmen (Zeitschr. f. angew. Chem. 21, 2098; 1908).

Prüfung auf Schwefelung. Diese wird nach Aubry und Prior (Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1883, 145 und Bayr. Brauerjourn. I, S. 661) mit einem wäßrigen Auszug aus 10 g zerkleinertem Hopfen mit 200 ccm destilliertem Wasser mittels der Heidenreichschen Methode durch Überführung des Schwefeldioxyds in Schwefelwasserstoff ausgeführt. Man bringt von dem filtrierten Auszug ca. 50 ccm in ein Glaskölbchen mit ca. 1,5 g schwefelfreiem Zink und 25 ccm chem. reiner Salzsäure von 1,125 spez. Gew. und bedeckt das Kölbchen entweder mit befeuchtetem Bleipapier oder einem in den Hals eingeschobenen Wattepfropf, der mit basischem Bleiacetat mäßig befeuchtet worden ist. Sofern der Hopfen geschwefelt war, tritt schon innerhalb einer halben Stunde deutliche, je nach dem Grade der Schwefelung mehr oder weniger starke Bräunung auf. Längeres Stehenlassen der Probe ist überflüssig und führt leicht zu Täuschungen, weil erwiesenermaßen auch bei nichtgeschwefeltem Hopfen später Schwefelreaktion auftritt. Weil in der Praxis häufig Gemische von geschwefeltem und ungeschwefeltem Hopfen vorkommen, ist es wesentlich, eine, wie oben angegeben, größere Quantität des Hopfens in Untersuchung zu nehmen, womit eine Beimengung von 1 % geschwefeltem Hopfen noch erkannt werden kann.

Für die Beurteilung aus der chemischen Untersuchung können noch in Betracht kommen die Gerbsäure, der Gesamtharzgehalt und namentlich der Gehalt an Bitterstoffen (bittere Weichharze und Bittersäuren).

Bestimmung des Hopfengerbstoffs. Ein verhältnismäßig einfaches Verfahren, das auch recht befriedigende Resultate liefert, ist von A. Chapman (Journ. of the Inst. of Brewing 13, 649; 1907, Wochenschr. f. Brauerei 1908, 319) angegeben worden. 10 g Hopfen werden in einem Kolben, der bei 508 ccm eine Marke trägt, mit 400 ccm kochend heißen destillierten Wassers übergossen und 2 Stunden im kochenden Wasserbad digeriert unter zeitweiligem Umrühren mittels eines abgeplatteten Glasstabes. Man kühlt darauf auf 15° ab und füllt mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf. Die überschießenden 8 ccm entsprechen dem Volumen des ausgekochten Hopfens. Man filtriert in eine trockene Flasche und dampft vom Filtrat 50 ccm langsam auf dem Wasserbad bis auf 15 ccm ein, kühlt ab und fügt 50 ccm einer gesättigten wäßrigen Lösung von Cinchoninsulfat zu. Nach ein- bis zweistündigem Stehen wird der Niederschlag auf einen mit Asbest präparierten Goochtiegel anfangs ohne Saugen abfiltriert. An den Wandungen des Fällungsgefäßes darf der Niederschlag nicht antrocknen, da er sich sonst schwer entfernen läßt. Man wäscht mehrmals mit einer 0,5 proz. Cinchoninsulfatlösung (die gesättigte Lösung verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser) nach, saugt nach dem Auswaschen, bis der Niederschlag rissig wird, und trocknet im Dampftrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz. Das Gewicht des Niederschlags mit 0,6 multipliziert gibt den Gerbstoffgehalt in 1 g Hopfen.

Nach Chapman wechselt der Gerbstoffgehalt zwischen 2,26 bis 4,64 %, berechnet auf Hopfentrockensubstanz.

Bestimmung der Gesamthopfenharze und des Humulons nach Siller (Zeitschr. f. Unters. der Nahrungs- und Genußmittel 16, 251; 1909). 10 g des auf einer kleinen Fleischhackmaschine zerkleinerten Hopfens werden 8—10 Stunden im Soxhletschen Apparat mit Äther extrahiert; der Extrakt wird im Vakuum bei 40° verdampft und der Rückstand zur Entfernung des Wachses mit Methylalkohol aufgenommen. Man filtriert, wäscht nach und füllt das Filtrat mit Methylalkohol zu 100 ccm auf.

a) Bestimmung des Humulons. 10 ccm der methylalkoholischen Lösung werden mit Methylalkohol etwas verdünnt in einem kleinen Bechergläschen auf 50—60° erwärmt. Hierauf wird so lange 1 proz. methylalkoholische Bleizuckerlösung zugegeben, bis ein Tropfen der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit mit einem Tropfen Schwefelkaliumlösung auf Filtrierpapier einen bräunlichen Fleck gibt. Meistens sind 10—15 ccm der Bleiacetatlösung zur Fällung nötig. Man hält nun noch 5 Minuten bei 50—60°, läßt absetzen und filtriert den gelben Niederschlag von Humulonblei durch einen mit Asbest präparierten Goochtiegel. Man wäscht mit Alkohol und Äther, trocknet und wägt. Der Bleiniederschlag wird (entsprechend der Formel $C_{20}H_{31}O_5Pb$) durch Multiplikation mit dem Faktor 0,63 auf Humulon umgerechnet.

b) Bestimmung der Gesamtharzmenge. 10 ccm der methylalkoholischen Extraktlösung (entsprechend 1 g Hopfen) werden in einem vorher gewogenen Kölbchen im Trockenkasten bis zum vollständigen Verdampfen des Alkohols etwa 4—5 Stunden auf ungefähr 80° erhitzt. Nach dem Erkalten wird gewogen.

Bestimmung der Bitterstoffe. Nach Lintner (Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **1898**, 407, vgl. auch O. Neumann, Wochenschr. f. Brauerei **1910**, 283) lassen sich die Bitterstoffe im Hopfen, welche sauren Charakter besitzen, durch Titration mit Phenolphtalein als Indikator bestimmen. 10 g auf einer kleinen Fleischhackmaschine zerkleinerten Hopfens werden in einem Kolben mit Marke bei 505 ccm (5 ccm entsprechen dem Volumen des Hopfens) mit 350 ccm Petroläther von 30—50° Siedepunkt während 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht, abgekühlt und mit Petroläther bis zur Marke aufgefüllt. Zur Titration verwendet man 100 ccm des filtrierten Auszuges, entsprechend 2 g Hopfen. Man titriert mit alkoholischer $^1/_{10}$ N.-Kalilauge, nachdem man noch 80 ccm Alkohol von 96 Volumprozent und 10 Tropfen einer Phenolphtaleinlösung (1 : 100) hinzugefügt hat, bis die Flüssigkeit einen deutlichen Stich ins Rote zeigt. Durch einen blinden Versuch wird die Menge $^1/_{10}$ N.-KOH festgestellt, welche die Mischung von 100 ccm Petroläther und 80 ccm Alkohol für sich verbraucht, und von der Titration abgezogen. Das Ergebnis der Titration drückt man in Prozenten Lupulinsäure aus, indem man die pro 100 g Hopfen verbrauchten Kubikzentimeter Normalalkali mit dem Faktor 0,4 multipliziert. Ein Molekül Alkali neutralisiert ein Molekül Lupulinsäure vom Molekulargewicht 400.

Guter Hopfen enthält 13—15 % Bitterstoffe in der Trocken substanz.

Der Aschengehalt ist unter Umständen zu beachten, weil manchmal das Einstreuen von Sand als Beschwerungsmittel benutzt wird. Es darf aber nicht unberücksichtigt gelassen werden, daß Hopfen vermöge seiner klebrigen Beschaffenheit sehr viel Flugsand aufnimmt und festhält. Letzterer befindet sich alsdann gewöhnlich tiefer in dem Zapfenschuppen steckend, während künstlich eingemischter Sand mehr auf der Oberfläche sitzt und auch leicht durch Abschlämmen erkannt werden kann. Der Aschengehalt soll 10 % nicht überschreiten.

Andere Konservierungsmittel als schweflige Säure kommen für den Hopfen nicht in Betracht. Zu beachten ist indessen, daß der Hopfen häufig Borsäure (Brand, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **1892**, 426) als natürlichen Bestandteil enthält.

Gerste. Eine gute Malzgerste muß eine gesunde Beschaffenheit haben, der Geruch soll frisch, nicht dumpfig, die Farbe gleichmäßig und hell sein. Der Embryo (Keimling) soll lebensfähig sein, das Endosperm (Mehlkörper) voll und mehlreich, das Hektolitergewicht und Korngewicht dementsprechend hoch und die Spelzen nicht zu dick. Eine gute Malzgerste soll keine fremden Samenkörner enthalten und frei von verletzten Körnern sein, welche beim Mälzen Schimmel ansetzen. Die Beurteilung der Gerste erfolgt teils nach äußeren Merkmalen, teils auf Grund einer chemischen Untersuchung. Zur Beurteilung nach äußeren Merkmalen dient zunächst das Hektolitergewicht, das Tausendkörnergewicht, die Sortierung, die Prüfung auf Mehligkeit, die Keimfähigkeit und die Art der Keimung.

Die chemischen Bestandteile der Gerste sind Wasser, stickstoffhaltige Substanzen (fast ausschließlich Eiweißstoffe), Kohlehydrate (Stärke, Cellulose, Hemicellulose, Gummikörper), Fett, Mineralstoffe mit Phosphaten.

Untersuchung der Gerste.

Dieser hat eine sorgfältige Probenahme vorauszugehen, um eine wirkliche Durchschnittsprobe zur Untersuchung zu erhalten. Das Hektolitergewicht wird mit einer Menge von mindestens 1/4 L. mittels des Reichsgetreideprobers oder des Brauerschen Getreideprüfers festgestellt. Das Hektolitergewicht der Braugerste schwankt im allgemeinen zwischen 65 und 72 kg. Mittelschwere Gersten haben ein Hektolitergewicht von 65—67 kg, schwere ein solches von 68—70 kg.

Zur Bestimmung des Tausendkörnergewichts werden je 500 Körner abgezählt, wozu man sich zweckmäßig des Kickelhaynschen Zählapparates bedient, gewogen und auf 1000 Körner berechnet. Das Gewicht wird auf Gerstentrockensubstanz bezogen. Es schwankt zwischen 30 und 50 g und liegt im Durchschnitt bei 40 g.

Sortierung. Diese gibt Aufschluß über die Größe und Gleichmäßigkeit des Kornes. Man bedient sich des Steineckerschen Apparates, welcher aus 3 Sieben von 2,8, 2,5 und 2,2 mm Schlitzweite

besteht. Die Körner, welche auf den Sieben liegen bleiben, bezeichnet man als 1., 2. und 3. Sorte, das durch alle Siebe Durchgefallene als Ausputz. Gute Gerste soll möglichst wenig Ausputz und nicht zu viel Sorte III enthalten. Von Primagerste verlangt man 85—90 % Sorte I und II und nicht mehr als 3 % Ausputz.

Keimfähigkeit. Diese soll an einer nicht zu kleinen Probe bestimmt werden. Keimapparate, welche nur für die Aufnahme von 100 Körnern eingerichtet sind, geben unsichere Resultate. Der Aubrysche Keimapparat (Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1885, 77) sowie der Schönfeldsche Keimtrichter (Wochenschr. f. Brauerei 1904, 688) eignen sich sehr gut zur Ausführung der Keimprobe und werden in brautechnischen Laboratorien allenthalben angewendet. Der Aubrysche Apparat ist ein aus Blech gefertigter viereckiger Kasten mit Glasschubfenstern an der Vorder- und Rückseite und Luftöffnungen unten und oben. Auf seitlich innen angebrachten Leisten trägt er Glasplatten zur Aufnahme der Keimproben. Jede Keimprobe soll aus 500 Körnern bestehen, die zwischen befeuchtetem Löschpapier ausgebreitet werden. Der Keimkasten faßt mindestens zehn Proben und wird nach der Beschickung an einem mäßig warmen Orte aufgestellt. Die Proben sollen nicht allzu feucht gehalten werden. Die günstigste Temperatur zur Keimung ist 20°. Nach 72 Stunden werden die gekeimten Körner herausgezählt. Der prozentuale Ausdruck für die nach dieser Zeit ausgekeimten Gerstenkörner wird mit Keimungsenergie bezeichnet. Der Schönfeldsche Keimtrichter besteht aus einem Stativ, welches vier Glastrichter zur Aufnahme der Gerste trägt. Die Trichter sind mit Schlauchenden und Quetschhähnen versehen über Porzellanschälchen angeordnet und mit Glasdeckel ausgerüstet, in welche, um ein Austrocknen der keimenden Gerste zu verhindern, feuchtes Filtrierpapier eingelegt wird. Die Gerste wird 3 Stunden in den Trichtern geweicht, dann wird das Wasser abgelassen und der Quetschhahn entfernt. Nach 10—12 Stunden wird je nach Bedarf noch einmal 2—3 Stunden unter Wasser gesetzt und darauf die Gerste gut gemischt der Keimung überlassen. Gute Braugerste soll eine Keimungsenergie von mindestens 95 % besitzen. Keimfähigkeit ist der Ausdruck für die überhaupt, wenn auch erst in einem längeren Zeitraum, unter den geschaffenen Bedingungen im Keimkasten auskeimenden Körner.

Eine allzu energische Keimentwicklung ist nicht erwünscht und wird mit „hitzig" in der Technik bezeichnet, weil damit eine stärkere Wärmeentwicklung verbunden ist, und verschiedene Nachteile daraus entspringen. Veranlaßt ist sie hauptsächlich durch einen sehr hohen Stickstoffgehalt der Gerste. Frisch geerntete Gerste keimt meist träge. Die Keimbestimmung gibt daher in diesem Fall kein zuverlässiges Resultat. Erst nach einer gewissen Lagerung wird die Keimungsenergie normal. Man hat gefunden, daß durch mehrstündiges Trocknen bei 30° die Keimreife wesentlich beschleunigt werden kann.

Das Spelzengewicht wird nach Luff (Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1898, 485) in folgender Weise festgestellt. Man wiegt 50 Körner genau ab, bringt sie nebst 10 ccm einer 5 proz. Ammoniaklösung in ein starkwandiges Fläschchen (Arzneiflasche), verschließt es mit einem Korke, stellt es ins Wasserbad, erhitzt bis auf 80° und beläßt eine Stunde bei dieser Temperatur. Dann werden von den Körnern die Spelzen abgenommen, die sich leicht lösen lassen; man trocknet sie bei 100° und wiegt sie nach dem Erkalten im Exsikkator. Zu dem erhaltenen Gewicht wird $^1/_{12}$ addiert, entsprechend dem bei der Ammoniakbehandlung entstandenen Gewichtsverlust. Wasserfreie Gerste liefert zwischen 8 und 10 % Spelzen.

Mehligkeit. Die Beschaffenheit des Endosperms (Mehlkörpers) wird durch die Schnittprobe ermittelt. Er werden eine größere Anzahl von Körnern mittels besonderer Schneidevorrichtungen, sog. Farinatome, in der Mitte quer zur Längsachse durchgeschnitten. Nach dem Aussehen der Schnittfläche unterscheidet man mehlige, glasige und halbglasige Körner. Mehlige Gerste wird im allgemeinen vorgezogen; es ist jedoch zu beachten, daß es eine gutartige Glasigkeit gibt, die beim Weichen und darauf folgenden Trocknen der Gerste verschwindet. Man pflegt daher nach 24 stündigem Weichen und Trocknen der Gerste eine neue Schnittprobe zu machen. Wenn die überwiegende Mehrzahl der Körner nun mehlig geworden, ist die ursprüngliche Glasigkeit nicht bedenklich. (Schneideapparate von Pohl, Grobecker, Printz u. a.)

Wassergehalt. Der Wassergehalt der Gerste wird durch Trocknen von ca. 5 g des geschrotenen Materiales bei 105° in einem Trockenschranke mit guter Lüftung ermittelt. Es ist bei der Bestimmung des Wassergehaltes ganz besonders auf eine gute Durchschnittsprobe zu sehen, weil der Wassergehalt der Körner unter sich sehr variieren kann. Dies ist ganz besonders bei noch nicht genügend gelagerter Ware der Fall und bei Gersten mit sehr ungleich großen Körnern.

Zur raschen Wasserbestimmung in einer einzelnen Gerstenprobe empfiehlt sich der Apparat von F. J. Hoffmann (s. o. unter Bestimmung des Wassergehaltes im Hopfen).

Stickstoff. Der Stickstoffgehalt der Gerste wird nach Kjeldahl in allgemein üblicher Weise festgestellt (vgl. Bd. III, S. I). Zur Aufschließung soll keine zu kleine Quantität Gerste — mindestens 2 g — angewendet werden. Der gefundene Stickstoff wird durch Multiplikation mit dem Faktor 6,25 in Proteinstoffe umgerechnet. Eine gute Braugerste soll keinen hohen Proteingehalt haben. Erfahrungsgemäß bewegen sich die besten Braugersten im Proteingehalt zwischen 9 und 11 %. Stickstoffreichere Braugersten erfordern besondere Vorsicht bei der Malzbereitung, die auf die Entfernung eines größeren Anteiles der Stickstoffverbindungen hinzuarbeiten hat, um Malze zu gewinnen, deren Extrakt haltbare Biere liefert. Gersten mit hohem Proteingehalt geben meist extraktarme Malze.

Stärkemehl Die Bestimmung des Stärkegehaltes der Gerste führt man mittels des Polarisationsverfahrens nach Lintner-Belschner-

Wenglein (Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 14, 205; 1907 und Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **1908**, 53) folgendermaßen aus:

2,5 g feinst gemahlene Gerste werden in einer glasierten Porzellanreibschale mit 10 ccm destillierten Wassers zu einem gleichmäßig dünnen Brei verrieben. Hierauf werden unter Umrühren 20 ccm Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,70 zugegeben. Nach etwa 15 Minuten wird die verflüssigte Masse in ein 100-ccm-Kölbchen übergeführt und die Reibschale samt dem Pistill mit Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,3 unter Zuhilfenahme eines Gummiwischers sorgfältig ausgewaschen. Nach Zugabe von 5 ccm einer 8 proz. Phosphorwolframsäurelösung wird das Kölbchen mit der Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,3 bis zur Marke aufgefüllt, gründlich durchgeschüttelt und durch ein Faltenfilter klar filtriert. Das klare Filtrat wird in einem 2-dcm-Rohr mit Hartgummifassung bei Natriumlicht polarisiert. Das spezifische Drehungsvermögen der Gerstenstärke in schwefelsaurer Lösung ergab sich zu $[\alpha]_D = 191{,}7$.

In nachstehender Tabelle sind die dem abgelesenen Drehungswinkel entsprechenden Stärkewerte in Prozenten der lufttrockenen Gerste aufgeführt.

Drehungswinkel	% Stärke lufttrocken	Drehungswinkel	% Stärke lufttrocken	Drehungswinkel	% Stärke lufttrocken	Drehungswinkel	% Stärke lufttrocken	Drehungswinkel	% Stärke lufttrocken
4,70	49,04	4,85	50,60	5,00	52,16	5,15	53,73	5,30	55,29
4,71	49,14	4,86	50,71	5,01	52,27	5,16	53,83	5,31	55,40
4,72	49,24	4,87	50,81	5,02	52,37	5,17	53,94	5,32	55,50
4,73	49,35	4,88	50,91	5,03	52,48	5,18	54,04	5,33	55,61
4,74	49,45	4,89	51,02	5,04	52,58	5,19	54,15	5,34	55,71
4,75	49,56	4,90	51,12	5,05	52,69	5,20	54,25	5,35	55,82
4,76	49,66	4,91	51,23	5,06	52,79	5,21	54,36	5,36	55,92
4,77	49,76	4,92	51,33	5,07	52,89	5,22	54,46	5,37	56,03
4,78	49,87	4,93	51,44	5,08	53,00	5,23	54,56	5,38	56,13
4,79	49,97	4,94	51,54	5,09	53,10	5,24	54,67	5,39	56,24
4,80	50,08	4,95	51,64	5,10	53,21	5,25	54,77	5,40	56,34
4,81	50,18	4,96	51,75	5,11	53,31	5,26	54,88	5,41	56,45
4,82	50,29	4,97	51,85	5,12	53,42	5,27	54,98	5,42	56,55
4,83	50,39	4,98	51,96	5,13	53,52	5,28	55,08	5,43	56,66
4,84	50,50	4,99	52,06	5,14	53,62	5,29	55,19	5,44	56,76

Eine sehr zweckmäßige Modifikation des Verfahrens, bei welcher das umständliche und beim Arbeiten mit Salzsäure lästige Überspülen der Stärkelösung in das Meßkölbchen vermieden wird, ist von F. Schubert (Österr.-Ung. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. des Zentralvereins f. Rübenzuckerind. Österr.-Ung. 1910, 39, Heft 3) angegeben worden: 2,199 g feinst gemahlener Gerste werden mit genau 25 ccm 1 proz. Phosphorwolframsäurelösung sorgfältig in einer 150 ccm fassenden Reibschale mit kleinem Pistill verrieben, sodann genau 75 ccm Salzsäure (666 ccm Salzsäure 1,19 auf 750 ccm verdünnt) unter Umrühren zu-

gesetzt und mit einem Uhrglas bedeckt. Nach einer halben Stunde wird durch ein doppeltes Faltenfilter (Schleicher-Schüll-Filter Nr. 602) filtriert und das klare Filtrat im 4-dcm -Rohr polarisiert. Die erhaltene Zahl entspricht bei Anwendung der Ventzke-Skala direkt dem halben Stärkewert. Bei Anwendung kürzerer Rohre ist die Zahl entsprechend zu vervielfachen.

Als Grundlage für seine Bestimmung hat Schubert $[\alpha]_D = + 200,9^0$ bestimmt. Zum Abmessen der Salzsäure dient eine automatische Pipette (vgl. Chem. Zentralbl. **1908**, I, 321).

Die Bestimmung der Stärke durch Aufschließen im Dampftopf, Invertieren mit Salzsäure und Ermittlung des reduzierenden Zuckers mit Fehlingscher Lösung gibt (bis zu 5 %) zu hohe Stärkewerte, da ein Teil der Pentosane als Stärke mit bestimmt wird.

Bestimmung der Pentosane nach Tollens-Kröber (Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1898, 413; Journ. f. Landw. 48, 357; 1900). Vgl. S. 119.

Extraktbestimmung in der Gerste. Nach Seibriger (Wochenschr. f. Brauerei **1910**, 27, 321) werden 25 g feinst gemahlener Gerste (feuchte Gerste ist zur Erreichung genügender Feinheit des Mehles bei 50^0 vorzutrocknen) mit 100 ccm Wasser und 40 ccm Malzauszug in einem Metallbecher zugedeckt etwa 15 Stunden stehen gelassen und darauf in einem Dampftopf 1 Stunde bei 110^0 gehalten. Der Becher wird dann herausgenommen, auf 55^0 abgekühlt, 60 ccm Malzauszug hinzugefügt und zuerst $^3/_4$ Stunden bei 60, dann bei 70^0 gemaischt bis zum Verschwinden der Jodreaktion. Nach dem Abkühlen wird der Inhalt des Bechers auf 225 g mit destilliertem Wasser aufgefüllt, filtriert und vom Filtrat das spezifische Gewicht mittels Pyknometer bestimmt.

Den Malzauszug bereitet man durch 3 stündige Digestion von 1 T. grobgeschrotenen hellem Malz mit 4 T. destilliertem Wasser und Filtration durch ein Faltenfilter. Der Auszug ist bis zum Gebrauch möglichst kühl aufzubewahren. Von 100 ccm Malzauszug wird nach Ausscheidung des koagulierbaren Eiweißgehaltes der Extrakt ermittelt. Man kocht eine Viertelstunde und füllt nach dem Abkühlen auf das ursprüngliche Gewicht mit destilliertem Wasser auf, filtriert und bestimmt das spezifische Gewicht mittels Pyknometer bei 17,5^0.

Die Berechnung des Extraktgehaltes der Gerste geschieht wie bei der Malzanalyse (s. u.), jedoch unter Berücksichtigung des mit dem Malzauszug eingeführten Extraktes, der von dem Gesamtextrakt abzuziehen ist.

Als Dampftopf wird von Seibriger ein einfacher Apparat (Gerstenaufschließer für 8 Bestimmungen) empfohlen, welcher von der Glasbläserei des Instituts für Gärungsgewerbe in Berlin N 65. Seestraße geliefert wird.

Die Extraktbestimmung ist für die Bewertung der Gerste insofern von Bedeutung, als sie annähernd denselben Wert liefert wie die Extraktbestimmung in dem aus der betreffenden Gerste erzeugten Malz. (Vgl. A. Reichard, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **1909**, 558.)

Mineralstoffe. Die Aschebestimmung ergibt nach der üblichen Methode der Einäscherung organischer Stoffe den Gesamtgehalt an Mineralstoffen (durchschnittlich 2,5 % lufttr.). Bei Gerste ist der Gehalt der Asche an Phosphaten von einiger Bedeutung, weil diese in der Bierbereitung als Nährstoffe der Hefe eine Rolle spielen. Man bestimmt die Phosphorsäure in einer gesonderten, mit Ätzbaryt eingeäscherten Probe nach der Molybdänmethode.

Malz. Man unterscheidet hauptsächlich drei Typen von Darrmalz für Brauzwecke, 1. helles Malz, welches auch Pilsener genannt wird, keinen Röstgeschmack besitzt und hell-gelbe oder hell-gelbgrüne Würzen gibt, 2. mittelfarbiges, sog. Wiener Malz, mit schwachem Aroma und wein- bis goldgelbe Würze liefernd, 3. dunkles, sogenanntes bayerisches Malz für dunkle Biere mit ausgesprochenem Röstgeschmack und dunkelgoldgelbe Würze liefernd.

Die Untersuchung des Malzes wird nach den von den Versuchsstationen Berlin, Hohenheim, München, Nürnberg, Weihenstephan, Wien und Zürich vereinbarten, auf dem 5. internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Berlin 1903 gutgeheißenen und 1907 in München (Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **1907**, 501) revidierten Methoden ausgeführt.

Die Menge des zur Analyse einzusendenden Malzes soll mindestens 500 g betragen und einer wirklichen Durchschnittsprobe entsprechen. Die Verpackung muß derart sein, daß eine Veränderung des Malzes insbesondere hinsichtlich des Wassergehaltes ausgeschlossen ist.

Die Untersuchung zerfällt in eine mechanische und eine chemische.

Mechanische Analyse.

a) Hektolitergewicht. Dieses ist mit dem neuen Getreideprober (der von der deutschen Normal-Eichungs-Kommission eingeführten Getreidewage) vorläufig ohne Korrektur auszuführen.

Das Hektolitergewicht eines guten Darrmalzes beträgt gewöhnlich 52—54 g, kann sich aber auch bei Verarbeitung von schweren Gersten auf 56 kg und darüber erheben. Im allgemeinen schätzt man am Malze mehr ein niedriges Hektolitergewicht, welches auf eine gute Lockerung des Mehlkörpers hindeutet. Bei guter Auflösung und Extraktausbeute ist aber auch ein hohes Hektolitergewicht nicht zu beanstanden.

b) Das Tausendkörnergewicht ist mindestens zweimal mit je 500 Körnern zu ermitteln. Das erhaltene Gewicht ist auf Malztrockensubstanz zu berechnen. Es gibt, verglichen mit dem Tausendkorngewicht der Gerste, wertvolle Anhaltspunkte für die Beurteilung des Mälzungsschwandes.

c) Größe der Körner. Diese wird durch Sortieren wie bei der Gerste ermittelt. Malz soll so gut wie keinen Ausputz geben.

d) Beschaffenheit des Mehlkörpers, durch die Schnittprobe auszuführen wie bei Gerste. Es wird in Prozenten angegeben der Gehalt an mürben, harten, halb- und ganzglasigen, weißen, gelblichen und braunen Körnern. Die Schnittflächen sollen bei hellen Malzen mehlig

weich, nicht glasig oder hart, oder mit glasigem harten Rand versehen sein. Bei dunklen Malzen sollen die Schnittflächen mehlig und höchstens gelblich, nicht stark gebräunt oder gar braun glasig sein. Glasige oder auch nur harte Malzkörner geben in der Brauerei schlechte Ausbeuten

e) Die Blattkeimentwicklung wird durch Abheben der Spelze an der alsdann sichtbaren Rinne erkannt, die der vorgeschobene Blattkeim bildet. Es sind mindestens 200 Körner zu untersuchen. Man gibt in Prozenten an: Blattkeime unter $\frac{1}{2}$, von $\frac{1}{2}$, $\frac{2}{3}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{1}{1}$ und über $\frac{1}{1}$ Kornlänge.

Das Malz soll weder Körner mit Blattkeimlänge unter $\frac{1}{2}$ noch über $\frac{1}{1}$ enthalten. Bei hellem Malz sollen etwa 70 %, bei dunkelem 80 % der Körner Blattkeime von $\frac{2}{3}$—$\frac{3}{4}$ Kornlänge besitzen.

f) Die Prüfung auf Reinheit des Malzes erstreckt sich auf verletzte Körner, Schimmel, Unkraut, sonstige Verunreinigungen sowie auf den Geruch.

Chemische Analyse.

a) Wasser. Zur Bestimmung des Wasser- und Extraktgehaltes werden 55 g Malz zweimal abgewogen und auf einer rasch mahlenden Mühle gemahlen. Von dem Mahlgut werden je etwa 4 g zur Wasserbestimmung entnommen. Der Rest bleibt zum Vermaischen.

Das Trocknen der vorher tarierten mit dem Mahlgut beschickten genau abgewogenen Wägegläschen oder Schiffchen hat im Scholvienschen oder Ulschschen Schrank zu erfolgen, und zwar dauert die Trockenzeit mindestens 2, höchstens 4 Stunden bei 104—105°. Zwei Parallelbestimmungen dürfen um 0,25 % differieren.

Der Wassergehalt soll 5 % nicht überschreiten.

b) Extraktausbeute. Diese kann bestimmt werden im Feinmehl oder im Grobschrot.

Feinmehl ist ein Mahlgut, welches nach einmaligem Durchgang durch die Mühle mindestens 85 % Mehl auf dem Vogelschen Sortiersieb bei 5 Minuten langem Schütteln mit 340—360 Touren pro Minute liefert.

Grobschrot wird mit der Laboratoriums-Seckmühle bei Stellung 25 hergestellt.

Den Extraktgehalt bestimmt man durch einen Maischversuch im kleinen: 50 g Malzmehl bzw. Schrot werden mit 200 ccm Wasser von 45° eingemaischt und im Wasserbade bei dieser Temperatur genau $\frac{1}{2}$ Stunde gehalten. Sodann wird die Temperatur in 25 Minuten auf 70° gebracht, und zwar derart, daß die Temperatursteigerung gleichmäßig 1 Grad in der Minute beträgt. Man setzt nun 100 ccm Wasser von 70° zu, um den Maischrand am Becher abzuspülen, und hält jene Temperatur eine Stunde lang.

Man bedient sich eines Maischapparates mit mechanischem Rührwerk. Zu schnelles und ungleichmäßiges Rühren ist zu vermeiden. (Vgl. Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **1907**, 295.)

10 Minuten nach Erreichung der Temperatur von 70° prüft man mit Jodlösung (2,5 g Jod und 8 g Jodkalium in 1 L. Wasser) auf un-

verzuckerte Stärke und wiederholt die Prüfung alle 5 Minuten bis zum Verschwinden der Jodreaktion. Die Zeit von Erreichung der Abmaischtemperatur bis zum Verschwinden der Jodreaktion wird als Verzuckerungszeit angegeben.

Zur Ausführung der Jodprobe bringt man mittels eines Glasstabes einen Tropfen Maische auf eine Gipsplatte und setzt Jodlösung zu. Die Verzuckerung ist beendet, wenn ein reingelber Fleck auf der Gipsplatte entsteht.

Die fertige Maische wird mit 100 ccm kalten Wassers vermischt, rasch auf ca. 17° abgekühlt und auf der Wage durch Zusatz von Wasser auf 450 g gebracht.

Die gewogene und gründlich durchgerührte Maische wird nunmehr auf ein zur Aufnahme der ganzen Maische genügend großes, nicht befeuchtetes Faltenfilter gegossen und in eine trockene Flasche filtriert. Die Würze läßt man ganz ablaufen, ehe man zur Untersuchung schreitet.

Die Dichte der Würze wird bei 17,5° mit enghalsigem Pyknometer (50-g-Fläschchen) bestimmt und der dem spezifischen Gewicht entsprechende Extraktwert der Ballingschen Tabelle entnommen. Ist e = der Extraktgehalt der Würze in Graden Balling und w = der Wassergehalt des Malzes, so berechnet sich die Extraktausbeute E aus dem lufttrockenen Malze nach der Formel

$$E = \frac{e \cdot (800 + w)}{100 - e} \text{ Proz.}$$

Die Extraktausbeute wird stets auch auf Malztrockensubstanz berechnet.

Man beachtet den Geruch während des Maischens und die Erscheinungen bei der Filtration. Die Würze kann glänzend, klar, opalisierend, schwach oder stark getrübt, rasch oder langsam ablaufen.

Schlecht gelöste Malze geben bei Verwendung von Grobschrot bedeutend weniger Extrakt, und es kann aus der Abweichung von der Feinmehlausbeute auch auf die Güte des Malzes geschlossen werden. Bei guten Malzen beträgt die Differenz selten mehr als 1,5 %, während sie bei schlechten Malzen bis 3 % betragen kann.

In der gewonnenen Würze wird der Zuckergehalt oder die Menge der Fehlings Lösung reduzierenden Substanzen (Rohmaltose) gewichtsanalytisch nach E. Wein, Tabellen zur Bestimmung der Zuckerarten, Stuttgart, Max Waag, bestimmt (s. S. 190). Die Würze wird zu diesem Zwecke im Verhältnis von 1 : 10 mit Wasser verdünnt.

Man berechnet das Verhältnis von Maltose zu Nichtmaltose aus dem Gesamtextrakt, indem man die gefundene Rohmaltose = 1 setzt.

Die Farbe der Würze wird auf kolorimetrischem Wege mittels $^1/_{10}$ Normaljodlösung (12,7 g Jod, 40 g Jodkalium i. L.) bestimmt.

Zur Farbbestimmung verwendet man am besten parallelwandige Gläser, von welchen das eine mit der zu untersuchenden Würze (Bier), das andere mit 100 ccm Wasser beschickt wird Zu dem Wasser wird so lange aus der Bürette Jod- oder Farbflüssigkeit zugetröpfelt, bis

Tabelle

zur Reduktion der spezifischen Gewichte auf Saccharometer-prozente nach Balling. T = 17,5° C.

Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Prozent	Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Prozent	Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Prozent	Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Prozent	Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Prozent
1,0000	0,000	1,0043	1,075	1,0086	2.150	1,0129	3.225	1,0172	4.300
1	025	44	100	87	175	1,0130	250	173	325
2	050	45	125	88	200	131	275	174	350
3	075	46	150	89	225	132	300	175	375
4	100	47	175	1,0090	250	133	325	176	400
5	125	48	200	91	275	134	350	177	425
6	150	49	225	92	300	135	375	178	450
7	175	1,0050	250	93	325	136	400	179	475
8	200	51	275	94	350	137	425	1,0180	500
9	225	52	300	95	375	138	450	181	525
1,0010	250	53	325	96	400	139	475	182	550
11	275	54	350	97	425	1,0140	500	183	575
12	300	55	375	98	450	141	525	184	600
13	325	56	400	99	475	142	550	185	625
14	350	57	425	1,0100	500	143	575	186	650
15	375	58	450	101	525	144	600	187	675
16	400	59	475	102	550	145	625	188	700
17	425	1,0060	500	103	575	146	650	189	725
18	450	61	525	104	600	147	675	1,0190	750
19	475	62	550	105	625	148	700	191	775
1,0020	500	63	575	106	650	149	725	192	800
21	525	64	600	107	675	1,0150	750	193	825
22	550	65	625	108	700	151	775	194	850
23	575	66	650	109	725	152	800	195	875
24	600	67	675	1,0110	750	153	825	196	900
25	625	68	700	111	775	154	850	197	925
26	650	69	725	112	800	155	875	198	950
27	675	1,0070	750	113	825	156	900	199	975
28	700	71	775	114	850	157	925	1,0200	5,000
29	725	72	800	115	875	158	950	201	025
1,0030	750	73	825	116	900	159	975	202	050
31	775	74	850	117	925	1,0160	4,000	203	075
32	800	75	875	118	950	161	025	204	100
33	825	76	900	119	975	162	050	205	125
34	850	77	925	1,0120	3,000	163	075	206	150
35	875	78	950	121	025	164	100	207	175
36	900	79	975	122	050	165	125	208	200
37	925	1,0080	2,000	123	075	166	150	209	225
38	950	81	025	124	100	167	175	1,0210	250
39	975	82	050	125	125	168	200	211	275
1,0040	1.000	83	075	126	150	169	225	212	300
41	025	84	100	127	175	1,0170	250	213	325
42	1,050	85	2,125	128	3,200	171	4.275	214	5,350

Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Prozent	Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Prozent	Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Prozent	Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Prozent	Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Prozent
1,0215	5,375	1,0262	6,536	1,0309	7,681	1,0356	8,828	1,0403	9,975
216	400	263	560	1,0310	706	357	853	404	10,000
217	425	264	584	311	731	358	877	405	023
218	450	265	609	312	756	359	901	406	047
219	475	266	633	313	780	1,0360	925	407	071
1,0220	500	267	657	314	804	361	950	408	095
221	525	268	681	315	828	362	975	409	119
222	550	269	706	316	853	363	9,000	1,0410	142
223	575	1,0270	731	317	877	364	024	411	166
224	600	271	756	318	901	365	048	412	190
225	625	272	780	319	925	366	073	413	214
226	650	273	804	1,0320	950	367	097	414	238
227	675	274	828	321	975	368	122	415	261
228	700	275	853	322	8,000	369	146	416	285
229	725	276	877	323	024	1.0370	170	417	309
1,0230	750	277	901	324	048	371	195	418	333
231	775	278	925	325	073	372	219	419	357
232	800	279	950	326	097	373	244	1,0420	381
233	825	1,0280	975	327	122	374	268	421	404
234	850	281	7,000	328	146	375	292	422	428
235	875	282	024	329	170	376	316	423	452
236	900	283	048	1,0330	195	377	341	424	476
237	925	284	073	331	219	378	365	425	500
238	950	285	097	332	244	379	389	426	523
239	975	286	122	333	268	1,0380	413	427	547
1,0240	6,000	287	146	334	292	381	438	428	571
241	024	288	170	335	316	382	463	429	595
242	048	289	195	336	341	383	488	1,0430	619
243	073	1,0290	219	337	365	384	512	431	642
244	097	291	244	338	389	385	536	432	666
245	122	292	268	339	413	386	560	433	690
246	146	293	292	1,0340	438	387	584	434	714
247	170	294	316	341	463	388	609	435	738
248	195	295	341	342	488	389	633	436	761
249	219	296	365	343	512	1,0390	657	437	785
1,0250	244	297	389	344	536	391	681	438	809
251	268	298	413	345	560	392	706	439	833
252	292	299	438	346	584	393	731	1,0440	857
253	316	1,0300	463	347	609	394	756	441	881
254	341	301	488	348	633	395	780	442	904
255	365	302	512	349	657	396	804	443	928
256	389	303	536	1,0350	681	397	828	444	952
257	413	304	560	351	706	398	853	445	976
258	438	305	584	352	731	399	877	446	11,000
259	463	306	609	353	756	1,0400	901	447	023
1,0260	488	307	633	354	780	401	925	448	047
261	6,512	308	7,657	355	8,804	402	9,950	449	11,071

Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Prozent	Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Prozent	Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Prozent	Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Prozent	Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Prozent
1,0450	11,095	1,0497	12.214	1,0544	13,333	1,0591	14,452	1,0638	15,557
451	119	498	238	545	357	592	476	639	581
452	142	499.	261	546	381	593	500	1,0640	604
453	166	1,0500	285	547	404	594	523	641	627
454	190	501	309	548	428	595	547	642	650
455	214	502	333	549	452	596	571	643	674
456	238	503	357	1,0550	476	597	595	644	697
457	261	504	381	551	500	598	619	645	721
458	285	505	404	552	523	599	642	646	744
459	309	506	428	553	547	1,0600	666	647	767
1,0460	333	507	452	554	571	601	690	648	790
461	357	508	476	555	595	602	714	649	814
462	381	509	500	556	619	603	738	1,0650	837
463	404	1,0510	523	557	642	604	761	651	860
464	428	511	547	558	666	605	785	652	883
465	452	512	571	559	690	606	809	653	907
466	476	513	595	1,0560	714	607	833	654	930
467	500	514	619	561	738	608	857	655	953
468	523	515	642	562	761	609	881	656	976
469	547	516	666	563	785	1,0610	904	657	16,000
1,0470	571	517	690	564	809	611	928	658	023
471	595	518	714	565	833	612	952	659	046
472	619	519	738	566	857	613	976	1,0660	070
473	642	1,0520	761	567	881	614	15,000	661	093
474	666	521	785	568	904	615	023	662	116
475	690	522	809	569	928	616	046	663	139
476	714	523	833	1,0570	952	617	070	664	162
477	738	524	857	571	976	618	093	665	186
478	761	525	881	572	14,000	619	116	666	209
479	785	526	904	573	023	1,0620	139	667	232
1,0480	809	527	928	574	047	621	162	668	255
481	833	528	952	575	071	622	186	669	278
482	857	529	976	576	095	623	209	1,0670	302
483	881	1,0530	13.000	577	119	624	232	671	325
484	904	531	023	578	142	625	255	672	348
485	928	532	047	579	166	626	278	673	371
486	952	533	071	1,0580	190	627	302	674	395
487	976	534	095	581	214	628	325	675	418
488	12,000	535	119	582	238	629	348	676	441
489	023	536	142	583	261	1,0630	371	677	464
1,0490	047	537	166	584	285	631	395	678	488
491	071	538	190	585	309	632	418	679	511
492	095	539	214	586	333	633	441	1,0680	534
493	119	1,0540	238	587	357	634	464	681	557
494	142	541	261	588	381	635	488	682	581
495	166	542	285	589	404	636	511	683	604
496	12,190	543	13.309	1,0590	14,428	637	15,534	684	16,627

Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Prozent	Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Prozent	Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Prozent	Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Prozent	Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Prozent
1,0685	16,650	1,0709	17,204	1,0733	17,750	1,0757	18,295	1,0781	18,841
686	674	1,0710	227	734	772	758	318	782	863
687	697	711	250	735	795	759	340	783	886
688	721	712	272	736	818	1,0760	363	784	909
689	744	713	295	737	841	761	386	785	931
1,0690	767	714	318	738	863	762	409	786	954
691	790	715	340	739	886	763	431	787	977
692	814	716	363	1,0740	909	764	454	788	19,000
693	837	717	386	741	931	765	477	789	022
694	860	718	409	742	954	766	500	1,0790	045
695	883	719	431	743	977	767	522	791	067
696	907	1,0720	454	744	18,000	768	545	792	090
697	930	721	477	745	022	769	569	793	113
698	953	722	500	746	045	1,0770	590	794	136
699	976	723	522	747	067	771	613	795	158
1,0700	17,000	724	545	748	090	772	636	796	181
701	022	725	568	749	113	773	659	797	204
702	045	726	590	1,0750	136	774	681	798	227
703	067	727	613	751	158	775	704	799	250
704	090	728	636	752	181	776	727	1,0800	19,272
705	113	729	659	753	204	777	750		
706	136	1,0730	681	754	227	778	772		
707	158	731	704	755	250	779	795		
708	17,181	732	17,727	756	18,272	1,0780	18,818		

das Wasser der Farbe der Würze gleichkommt. Die Anzahl der Kubikzentimeter verbrauchter Farblösung drückt die Farbe der Würze aus.

Ein zweckmäßiger Ersatz für die Jodlösung ist eine auf diese gestellte Farbstofflösung wie das von Brand (Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **1899**, 251) empfohlene Gemisch von Anilinfarbstoffen. 1,15 g eines Gemisches von 16 T. Viktoriagelb, 1 T. Patentblau, 2,5 T. Echtbraun und 4 T. Bordeaux werden mit chloroformhaltigem Wasser zu 1 L. gelöst. Durch Verdünnen dieser Lösung, welche die Farbe der $^1/_{10}$ Normaljodlösung besitzt, stellt man sich eine beliebige Anzahl von Lösungen her, von der Farbentiefe 0,1; 0,2; 0,3 usw. Diese Lösungen bewahrt man in parallelwandigen Flaschen auf. Sie dienen zum Vergleich mit der in einer ebensolchen Flasche untergebrachten Würze. Zur Ausführung der Bestimmung dient ein Schaukästchen, welches neben der zu prüfenden Würze zwei Vergleichsfläschchen aufnimmt.

Weitere Bestimmungen wie die Ermittelung der Stickstoffsubstanzen, des Aschengehaltes u. a. werden nur ausnahmsweise ausgeführt. Man bedient sich dazu der allgemein üblichen Methoden.

Die Extraktausbeute beträgt bei gutem Malz 76—79 % und darüber, auf Malztrockensubstanz berechnet, bei lufttrockenem Malz 72—74 %. Die Verzuckerungszeit schwankt bei hellem Malz meist zwischen 10 und 20 Minuten, bei mittelfarbigem zwischen 15 und 25 Minuten, bei dunkelem zwischen 20 und 35 Minuten.

Das Verhältnis von Maltose zu Nichtmaltose im Extrakt ist bei hellem Malz meist 1 : 0,4—0,5, bei mittelfarbigem 1 : 0,5—0,6, bei dunkelem 1 : 0,6—0,7.

Helle Malze haben eine Farbe der Würze bis 0,25, mittelfarbige 0,4—0,5, dunkle 0,6—1,0 und darüber.

Bestimmung der diastatischen Kraft (Verzuckerungsvermögen) des Malzes nach Lintner (Zeitschr. f. d. ges. Brauw. 1886, 475.) Das Verfahren beruht auf der Einwirkung eines Malzauszuges auf Stärkelösung bei gewöhnlicher Temperatur und Bestimmung der unter genau einzuhaltenden Bedingungen entstandenen Fehlingsche Lösung reduzierenden Substanz.

Stärkelösung Man bereitet lösliche Stärke, indem man Superior-Kartoffelstärke mit 7.5 proz. Salzsäure 8 Tage stehen läßt, darauf die Säure zuerst mit Brunnenwasser durch Dekantieren, dann mit destilliertem Wasser auf der Nutsche auswäscht, die gewaschene Stärke mit sehr schwacher Natriumbicarbonatlösung verrührt, abermals auf der Nutsche gründlich auswäscht und die abgenutschte Stärke an der Luft trocknet.

Von der lufttrockenen Stärke stellt man eine 2 proz. Lösung her.

Malzauszug. 25 g Malz werden gemahlen mit 500 ccm destillierten Wassers bei Zimmertemperatur unter wiederholtem Umschütteln 6 Std. digeriert.

Ausführung der Bestimmung. 10 Reagierröhrchen von mindestens 2 cm lichter Weite, die sich in einem entsprechenden Halter befinden, werden mit je 10 ccm der 2 proz. Stärkelösung und darauf mit 0,1—1 ccm Malzauszug — um je 0,1 ccm steigend — beschickt. Man notiert die Zeit, wann alles zugegeben ist, schüttelt die Röhrchen gut durch und läßt genau 1 Stunde bei Zimmertemperatur (20°) die Diastase wirken. Nach Ablauf dieser Zeit gibt man beim 1. Röhrchen beginnend 5 ccm Fehlingscher Lösung (bereitet nach Soxhlet) zu, mischt gründlich und erhitzt 15 Minuten im kochenden Wasserbad. Je nach der Menge des entstandenen Zuckers, die wieder abhängig ist von der Menge des angewendeten Malzauszuges bzw. dessen Gehalt an Diastase, werden verschiedene Mengen Fehlingscher Lösung reduziert sein, so daß die über dem Kupferoxydul stehende Flüssigkeit blau bis farblos bis braun erscheint. Das Röhrchen, das farblos ist (in welchem eben alles Kupfer reduziert ist), ist das gesuchte. Ist ein solches nicht vorhanden, sondern stehen zwei Röhrchen nebeneinander, von denen das eine schwach blau, das andere schon schwach gelb gefärbt ist, so sieht man die dazwischenliegende Menge des Malzauszuges als die gesuchte an.

Die diastatische Kraft des Malzes ist gleich 100, wenn 0,1 ccm Malzauszug (1 : 20) soviel Zucker erzeugten, als zur Reduktion von 5 ccm Fehlingscher Lösung erforderlich ist.

Es ist dafür zu sorgen, daß das gesuchte Röhrchen möglichst an das Ende der Reihe zu stehen kommt. Bei diastasereichem Malz ist daher der Versuch mit der 2—3 fachen Verdünnung des ursprünglichen Malzauszuges zu wiederholen.

Die diastatische Kraft wird auf Malztrockensubstanz umgerechnet.

Neuerdings haben Lintner und Wirth (Zeitschr. f. d. ges. Brauw. 1908, 425) folgendes Verfahren vorgeschlagen, welches zwar etwas umständlicher ist, aber genauere Resultate liefert:

100 ccm der neutralen 2 proz. Stärkelösung werden in einem 150-ccm-Kölbchen mit Malzauszug (bereitet wie oben angegeben) versetzt und genau $\frac{1}{2}$ Stunde bei 20^0 stehen gelassen. Bei Grünmalz werden 2 ccm, bei hellem Darrmalz 4, bei dunklem 8 ccm Malzauszug verwendet. Nach einer halben Stunde wird die Diastasewirkung durch Zusatz von 10 ccm $^1/_{10}$N.-Natronlauge aufgehoben, zu 150 ccm mit destilliertem Wasser aufgefüllt und durch Titration mit Fehlingscher Lösung die Maltose zunächst annähernd und darauf nach E. Wein (Tabellen zur quantitativen Bestimmung der Zuckerarten, Tab XIII) genau bestimmt.

Den titrimetrischen Vorversuch kann man in der Weise ausführen, daß man zu 5 ccm Fehlingscher Lösung, welche man in einem kleinen Kölbchen im Kochen erhält, aus einer Bürette die maltosehaltige Lösung allmählich zugibt bis zum Verschwinden der Blaufärbung Den Endpunkt der Reaktion ermittelt man zweckmäßig mit dem von A. R. Ling empfohlenen Rhodaneisenindikator (1,5 g Rhodanammon und 1,0 g Ferroammoniumsulfat werden in 2,5 ccmk onzentrierter Salzsäure und 10 ccm Wasser gelöst. Zur Entfärbung setzt man von Zeit zu Zeit etwas Zinkstaub zu.) Von dem Indikator bringt man auf eine Porzellanplatte eine Anzahl kleiner Tropfen, in deren Mitte man je einen Tropfen der Versuchsflüssigkeit fallen läßt Solange noch Kupferoxyd vorhanden ist, tritt eine deutliche Rotfärbung auf.

Auf Grund der Vortitration berechnet man, wie viel Maltose in 5 ccm der Lösung vorhanden ist, um nun die genaue Bestimmung nach E. Wein auszuführen. Man kommt dabei meist mit 6 Röhrchen aus, in welche man um 0,05 ccm differierende Mengen von Fehlingscher Lösung gibt.

Beispiel: Von dem Auszug eines hellen Malzes werden 4 ccm angewendet. Beim Vorversuch werden auf 5 ccm Fehlingscher Lösung 13,2 ccm Zuckerlösung gebraucht. 5 ccm Zuckerlösung entsprechen also 1,89 ccm Fehlingscher Lösung. Zur Bestimmung nach Wein wurden zu je 5 ccm Zuckerlösung 1,8—1,85—1,90—1,95—2,00—2,05 ccm Fehlingscher Lösung zugesetzt. Bei 2 ccm Fehlingscher Lösung gleich 14,46 mg Maltose war eben alles Kupferoxyd reduziert.

Die diastatische Kraft (Verzuckerungsvermögen) soll nun ausgedrückt werden durch Gramme Maltose, welche 100 g Malz geliefert haben.

Bei der Verwendung von 2 ccm Malzauszug berechnet sich daher die D. K., indem man den der Weinschen Tabelle XIII entnommenen Maltosewert auf Gramme erhöht und mit 30 multipliziert, bei 4 ccm

(hellem Malz) mit 15, bei 8 ccm (dunklem Malz) mit 7,5. Im vorliegenden Falle ergibt sich somit: D. K. = 15 × 14,46 = 216,9. Nach diesem Verfahren hatten helle Malze ein D. K. von 159—343 und dunkle von 67,7—92,9, bezogen auf Trockensubstanz.

Bestimmung des Stärkeverflüssigungsvermögens nach Lintner-Sollied, Zeitschr. f. d. ges. Brauw. **1903**, 329. Vgl. auch Chrzascz und Pierozek, Zeitschr. f. Spiritusind. **1910**, 66.

Prüfung des Malzes auf Schwefelung. Malz für helle Biere wird nicht selten geschwefelt. Man nimmt das Schwefeln beim Darren auf der oberen Horde vor. Das fertige Malz enthält nur sehr geringe Mengen schwefliger Säure. Bei der Verarbeitung solchen Malzes haben sich zwar niemals Unzuträglichkeiten ergeben, aber es kann durch das Schwefeln auch minderwertige Ware geschönt werden, deshalb ist der Nachweis einer Schwefelung unter Umständen von Bedeutung. Nach Brand (Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **1910**, 345) verfährt man dabei folgendermaßen: 100 g Malzkörner werden mit 200 ccm Wasser übergossen, 5 ccm Phosphorsäure vom spez. Gewicht 1,12 zugegeben und destilliert. Man verwendet zweckmäßig einen Spiralkühler, wie er zur Alkoholbestimmung im Bier gebraucht wird. Als Vorlage dient ein starkwandiges Reagierrohr, welches mit 5 ccm destillierten Wassers beschickt ist. Ein zu einem engen Röhrchen ausgezogener Vorstoß taucht in das Wasser. Man destilliert zunächst 5 ccm ab, wobei die Vorlage mit Eis gekühlt wird, und wiederholt die Destillation noch einmal. Die einzelnen Vorlagen mit je 10 ccm Destillat werden mit $^1/_{100}$ N.-Jodlösung titriert. In der Regel geht die ganze Menge der schwefligen Säure schon in das erste Destillat. Ungeschwefeltes Malz braucht für je 5 ccm Destillat 0,3—0,4 ccm $^1/_{100}$ N.-Jodlösung (entsprechend 0,1 bis 0,13 mg SO_2 auf 100 g Malz), während geschwefeltes zwischen 1,2 und 3,0 ccm (0,4—1,0 mg SO_2) erfordert. Das mit Jodlösung titrierte Destillat von geschwefeltem Malz gibt mit Salzsäure und Chlorbaryum einen deutlichen Niederschlag von Baryumsulfat, das von ungeschwefeltem nicht.

Farbmalz. Man unterscheidet hauptsächlich 2 Sorten von Farbmalz, das gewöhnliche dunkelgebrannte Farbmalz und das sogenannte Karamelmalz, welches geringere Färbekraft besitzt als ersteres, aber frei von brenzlichem Geschmack ist. Die Untersuchung erstreckt sich auf die Bestimmung des Wassergehaltes, der Färbekraft und des Extraktgehaltes. Bei dunkelgebranntem Farbmalz genügt in der Regel die Bestimmung der Färbekraft. Man kocht zu diesem Zwecke 5 g feingemahlenen Farbmalzes mit einem Liter Wasser aus und ermittelt die Farbentiefe des Extraktes mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung. Besser eignet sich zur Bestimmung der Färbekraft das Verdünnungskolorimeter nach Lintner (Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **1892**, 213). Karamelmalze werden stets auf Extraktgehalt untersucht: 25 g feingeschrotenes Karamelmalz werden mit 200 ccm Wasser tüchtig aufgekocht, auf 50° abgekühlt und mit 25 g Feinschrot von hellem Malz, dessen Extraktgehalt bekannt ist, wie bei der Malzanalyse gemaischt.

Bei der Berechnung der Extraktausbeute ist natürlich das aus dem zugesetzten Malz stammende Extrakt in Abzug zu bringen.

Die Würze kann zur Bestimmung der Färbekraft verwendet werden.

Betriebswürze, d. h. die durch Kochen der beim Maischprozeß gewonnenen Würze mit Hopfen gewonnene Bierwürze, wie solche zur Gärung vorbereitet ist, wird in gleicher Weise wie die bei der Malzuntersuchung resultierende Würze untersucht

Außerdem ist die Bestimmung des Endvergärungsgrades für den praktischen Betrieb in mehrfacher Hinsicht (Beurteilung der Tennen- und Darrbehandlung, Regulierung des Maischverfahrens, Gär- und Lagerkellerbehandlung) von Bedeutung Nach Schönfeld (Wochenschrift f. Brauerei **1906**, 489) gelingt es innerhalb 24 Stunden, den Endvergärungsgrad sicher zu bestimmen, wenn man 20 g gut gepreßter frischer Bottichhefe mit 200 ccm Würze in einer Gärflasche von 400 ccm Inhalt bei 25⁰ gären läßt. Nach beendeter Gärung wird filtriert, abgekühlt und das spez. Gew. bestimmt oder mit dem Saccharometer gespindelt. Aus der Saccharometeranzeige vor und nach der Gärung berechnet sich der Endvergärungsgrad (S. u. S. 304).

Bier.

Die Untersuchung des Bieres für technische Zwecke erstreckt sich, abgesehen von der regelmäßig vorzunehmenden Sinnenprüfung (Prüfung auf Geruch, Geschmack, Klarheit, Schaumbildung und Farbe) hauptsächlich auf die Ermittlung des Alkohols und noch vorhandenen Extraktanteiles (Extraktrest). Aus den hierbei gewonnenen Zahlen kann man berechnen: die Konzentration der Stammwürze, aus welcher das Bier entstanden ist, dann den Vergärungsgrad, d. i. diejenige Zahl, welche angibt, wieviel Prozent des ursprünglich vorhandenen Extraktes in Alkohol und Kohlensäure übergeführt worden sind.

Als weiter etwa zu bestimmende Bestandteile sind zu nennen: Rohmaltose, Dextrin, stickstoffhaltige Bestandteile, Kohlensäure, Säure, Asche (Schwefelsäure, Phosphorsäure), Glycerin; hieran schließt sich die Bestimmung der Bierfarbe. Als abnorme Bestandteile gelten: schweflige Säure, Süßstoffe (Saccharin, Süßholz), Konservierungsmittel und Neutralisationsmittel.

Spezifisches Gewicht. Dieses wird im entkohlensäuerten Bier mit langhalsigem Pyknometer bei 17,5 ⁰ ermittelt (vgl. S. 295).

Alkoholgehalt. 75 ccm Bier werden genau gewogen und in einen Destillierapparat aus Glas gebracht. Als Vorlage bedient man sich eines langhalsigen Pyknometers für 50 ccm. Man destilliert nahezu 50 ccm in das Pyknometer, füllt bei 15⁰ bis zur Marke auf, wägt, berechnet das spez. Gewicht und entnimmt den Alkoholgehalt in Gewichtsprozenten der Tabelle von K. Windisch (siehe diese S. 277).

Ist D = Gewicht des Destillates, a = Alkoholgehalt in Gewichtsprozenten, G = Gewicht des verwendeten Bieres, so ergibt sich der Alkoholgehalt A aus der Gleichung

$$A = \frac{D \cdot a}{G}.$$

Es ist nicht nötig, saure Biere vor der Destillation zu neutralisieren, da der durch die Säure entstehende Fehler gering ist.

Extraktgehalt (e). Zu dessen Ermittelung kann der Rückstand von der Alkoholdestillation benutzt werden. Man bringt denselben auf das Gewicht des verwendeten Bieres, bestimmt in der gut durchgemischten Flüssigkeit das spez. Gewicht bei 17,5° und entnimmt die demselben entsprechenden Extraktprozente der Ballingschen Tabelle.

Extraktgehalt der Würze (Stammwürze) (E). Dieser berechnet sich annähernd in der Weise, daß man den Alkoholgehalt verdoppelt und zum Extraktrest addiert ($E = 2\,A + e$), genau nach der Formel

$$E = \frac{100\ (e + 2{,}0665\ A)}{100 + 1{,}0665\ A}.$$

Nach Holzner (Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1889, 278) erhält man ziemlich genaue Mittelwerte, wenn man von dem nach der abgekürzten Formel erhaltenen E abzieht: bei 11 proz. Bier 0,1, bei 12 proz. 0,2, bei 13 proz. 0,3 und bei 14 proz. 0,4.

Vergärungsgrad (V). Dieser wird aus dem berechneten Stammwürzegehalt (E) und dem noch vorhandenen Extrakt des Bieres (e) nach der Formel erhalten

$$V = 100\left(1 - \frac{e}{E}\right).$$

Der so berechnete Wert ergibt den wirklichen Vergärungsgrad des Bieres. Man unterscheidet in der Praxis noch den scheinbaren Vergärungsgrad, welchen man erhält, indem man den dem spez. Gewichte des alkoholhaltigen Bieres entsprechenden scheinbaren Extrakt der Rechnung zugrunde legt.

Man kann einen niedrigen, mittleren und hohen Vergärungsgrad unterscheiden. Niedrig ist derselbe, wenn der wirkliche Vergärungsgrad weniger als 50, ein mittlerer, wenn er 50—60, ein hoher, wenn er über 60 % beträgt. Für dunkle Biere ist im allgemeinen ein niedriger bis mittlerer, für mittelfarbige und helle ein mittlerer bis hoher Vergärungsgrad beliebt.

Den Vergärungsgrad hält man für ein Merkmal zur Beurteilung der Reife des Bieres, und der zulässige Vergärungsgrad ist in verschiedenen Bierproduktionsländern normiert. Sicherlich ist eine genügend weit vorgeschrittene Vergärung die beste Gewähr für die Haltbarkeit eines Bieres, weil das Vorhandensein von größeren Mengen vergärbarer Substanz leicht die Veranlassung zu weiter sich fortsetzender Nachgärung wird. Es kann aber nicht ohne weiteres behauptet werden, daß ein niedrig

vergorenes Bier weniger bekömmlich ist als ein höher vergorenes. Die Normierung des Vergärungsgrades kann daher unter Umständen zu einer unzutreffenden Beurteilung des Bieres führen.

Zur raschen und gleichwohl genauen Bestimmung des Alkohol- und Extraktgehaltes des Bieres eignen sich vortrefflich das Zeißsche Eintauchrefraktometer mit dem Rechenapparat von Ed. Ackermann (Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **1905**, 33, 259, 441.)

Rohmaltose. Man bestimmt dieselbe mit Fehlingscher Lösung nach E. Wein, Tab. II. Das Bier enthält neben Maltose noch Fehlingsche Lösung reduzierende Dextrine. Der Rohmaltosegehalt entspricht daher nicht der vergärbaren Substanz.

Zur Ermittelung der letzteren wendet man die physiologische Analyse an, indem man das zu untersuchende Bier mit gewaschener und durch Abnutschen entwässerter Bierhefe (2 g auf 100 ccm Bier) bei 25° vergären läßt und nach beendeter Gärung den Verlust an Extrakt feststellt (Endvergärung). (S. o. S. 303).

Dextrin. Der Dextringehalt des Bieres wird durch Invertieren mit Salzsäure nach Sachsse und Bestimmung der Dextrose ermittelt (E. Wein, Tab. I). Der Dextrosewert der Rohmaltose ist natürlich von der Gesamtdextrose abzuziehen und der Rest mit dem Faktor 0,9 auf Dextrin umzurechnen.

Stickstoff. Man dampft 25 ccm Bier im Kjeldahl-Kölbchen ein und verfährt wie üblich. Neben Eiweißstoffen enthält das Bier mehr oder weniger Amide. Sinkt der Gesamtstickstoffgehalt des Extraktes unter 0,9 %, so besteht die Wahrscheinlichkeit, daß zur Herstellung desselben stickstofffreie Malzsurrogate verwendet wurden (Prior, Zeitschrift f. Unters. d. Nahrungs- und Genußmittel **1899**, 698).

Säuregehalt. 50 ccm des durch Erwärmen auf 40° und Umrühren entkohlensäuerten Bieres werden mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge titriert, indem man auf neutralem Lackmuspapier tüpfelt. Der Gesamtsäuregehalt wird in Prozenten Milchsäure angegeben. Normale Biere enthalten selten mehr als 0,2 % Milchsäure.

Nach Prior verwendet man alkalische Phenolphtaleinlösung (10 bis 12 Tropfen Phenolphtaleinlösung 1 : 30 und 0,2 ccm $^1/_{10}$ N.-Natronlauge auf 20 ccm Wasser) als Indikator (Bayer. Brauer-Journal **1892**, 387). Man titriert 50 ccm mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge und mischt nach jedem Zusatz etwa 6 Tropfen Bier mit einem auf weißes Porzellan aufgelegten Tropfen des Indikators. Man fährt mit dem Zusatz fort, bis keine Entfärbung mehr eintritt.

Die flüchtigen Säuren (Essigsäure) werden nach Landmann durch Destillation von 50 ccm Bier im Dampfstrom und Titration des Destillates mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge unter Anwendung von Phenolphtalein ermittelt. Man fängt 200 ccm Destillat auf. Die flüchtigen Säuren werden als Essigsäure ausgedrückt. Normales Bier enthält höchstens 0,06 % Essigsäure.

Kohlensäure. Der Kohlensäuregehalt ist von wesentlichem Einfluß auf Wohlgeschmack und Bekömmlichkeit des Bieres; er wirkt ferner konservierend.

Die quantitative Bestimmung erfolgt nach der Methode von Langer u. Schultze (Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **1879**, 369). In einen Kolben von etwa 1 L. Raumgehalt, der vorher tariert ist, werden aus dem Faß oder aus der Flasche ca. 300 ccm Bier eingelassen und gewogen. Dieser Kolben wird mit einem Rückflußkühler versehen, welcher mit einem Chlorcalciumrohr, einem konz. Schwefelsäure enthaltenden Kugelapparat, einem gewogenen Kaliapparat und abermals einem Chlorcalciumrohr verbunden ist. Man erwärmt das Bier anfangs mäßig, dann stärker, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist. Nun wird noch etwas Luft durch den ganzen Apparat getrieben, die alle Kohlensäure in den Kaliapparat befördert, und letzterer alsdann gewogen. Die Gewichtszunahme entspricht der vorhandenen Kohlensäure. Ein gutes Bier enthält 0,4 % Kohlensäure.

Asche. Zur Einäscherung verwendet man etwa 50 ccm Bier, welche man in einer geräumigen Platinschale eindampft. Den sirupösen Rückstand verkohlt man vorsichtig. Die lockere Kohle wird zerdrückt und nun bei dunkler Rotglut in der bedeckten Schale verbrannt. Langsames Erhitzen — am besten durch einen sogenannten Pilzbrenner — erleichtert sehr die Einäscherung. Die gewonnene Asche eignet sich nicht sehr gut zur Ermittelung einzelner Aschenbestandteile. Man äschert daher zweckmäßig 50 g Bier unter Zusatz von Soda und Salpeter für sich zur Schwefelsäure- und Chlorbestimmung und die gleiche Menge mit Ätzbaryt zur Phosphorsäurebestimmung ein.

Farbebestimmung wie bei Malz S. 299.

Glycerin ist normal in jedem Biere enthalten in einer Menge von nicht mehr als 0,25 %.

Die Bestimmung des Glycerins geschieht wie beim Wein (s. S. 272) aus 50 ccm Bier. Beim Bier, insbesondere bei sehr extraktreichen Bieren, ist der Zuckergehalt und Aschegehalt des gewogenen Rohglycerins zu berücksichtigen und eine der gefundenen Menge entsprechende Korrektur anzubringen.

Prüfung auf Eisen und Zink. Mit blankem Eisen darf Bier nicht in Berührung kommen, da es lösend auf das Eisen wirkt und dann einen unangenehmen, tintigen Geschmack annimmt. Nach Brand (Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **1903**, 133) prüft man auf Eisen, indem man 25 ccm Bier in einem Reagierrohr mit einigen Tropfen Salzsäure und ein paar Kubikzentimeter Rhodankaliumlösung versetzt. Das Rhodaneisen schüttelt man darauf mit Äther unter Zusatz von wenig Alkohol aus. Bei Gegenwart von Eisen färbt sich die Ätherschicht mehr oder weniger stark rot.

Zink, das durch verzinkte Spundbüchsen in das Bier gelangen kann, weist man nach Brand (Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **1905**, 438) folgendermaßen nach: $\frac{1}{2}$ L. Bier wird schwach mit Salzsäure angesäuert und mit einigen Tropfen Ferrocyankaliumlösung versetzt. Man rührt gut um und läßt einige Stunden stehen. Bei Anwesenheit von Zink setzt sich ein Niederschlag von Ferrocyanzink-Eiweiß zu Boden. Man gießt die klare Flüssigkeit soweit als möglich ab, bringt den Rest mit dem Nieder-

schlag auf ein Filter und wäscht mit Wasser nach. Der noch feuchte Niederschlag oder ein Teil desselben wird auf einem Platintiegeldeckel stark geglüht, der Glührückstand mit wenig Essigsäure unter Erwärmen aufgenommen und filtriert. Bei Gegenwart von Zink entsteht im Filtrat mit Schwefelwasserstoff eine mehr oder weniger starke weiße Trübung oder Fällung, welche mit Salzsäure wieder verschwindet.

Konservierungsmittel.

Schweflige Säure ist häufig im Biere nachweisbar, da sie unter noch nicht näher gekannten Bedingungen bei der Gärung gebildet wird (vgl. Graf, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **1904**, 617). Es dürften auf diesem Wege indessen selten mehr als 20 mg Schwefeldioxyd pro Liter ins Bier gelangen. In anderen vergorenen Flüssigkeiten hat man allerdings schon bis zu 57 mg beobachtet.

Für die Prüfung des Bieres auf einen Zusatz von schwefliger Säure hat man daher stets eine quantitative Bestimmung auszuführen.

Man destilliert zu diesem Zweck nach B. Haas (Ber. 15, 154; 1882), 300 ccm Bier, das mit etwas Phosphorsäure versetzt ist, und fängt das Destillat in überschüssiger Jodjodkaliumlösung auf. Die durch Oxydation entstandene Schwefelsäure wird als Baryumsulfat gewogen.

Salicylsäure. Nachweis wie beim Wein (S. 272). Das Ausschütteln von Bier ist wegen der sich mit Äther-Petroläther bildenden Emulsion erschwert. Man setze in solchem Falle ein paar Tropfen Alkohol zu.

Borsäure. Man dampft nach Brand mindestens 100 ccm Bier, das schwach alkalisch gemacht wurde, ein und verkohlt den Rückstand. Die Kohle wird mit Wasser ausgezogen und das Extrakt auf 1 ccm eingedampft. Nach dem Ansäuern dieses kleinen Flüssigkeitsrestes wird mit einem Streifen Kurkumapapier geprüft. Es ist zu beachten, daß aus dem Hopfen Spuren von Borsäure in das Bier gelangen und daher nur eine starke Reaktion sich als ein künstlicher Zusatz deuten läßt. Sicher ist in einem solchen Fall die quantitative Bestimmung der Borsäure nach Partheil u. Rose (Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 1902, 1049 oder nach Hedebrand ebenda **1902**, 55 und 1044).

Fluor. 100 ccm Bier werden mit Ammoniumcarbonatlösung schwach alkalisch gemacht, aufgekocht und mit 2—3 ccm einer 10 proz. Chlorcalciumlösung gefällt. Nach 5 Minuten langem Kochen wird filtriert, der Niederschlag ganz wenig ausgewaschen und getrocknet. Der trockne Niederschlag wird ohne Filter in einem Platintiegel von 20—25 ccm geglüht, mit 1 ccm konz. Schwefelsäure übergossen und eine Stunde lang annähernd auf Siedetemperatur erhitzt, wobei der Tiegel mit einem Uhrglas bedeckt ist. Letzteres ist mit einem Ätzgrund versehen, in welchen Zeichen geritzt sind. Der Ätzgrund wird gekühlt, indem man Eisstückchen in das Uhrglas legt und das Schmelzwasser durch einen losen Baumwollendocht ableitet. Man erhält auf diese Weise noch bei

20*

0,5 mg Fluor in 100 ccm Bier eine deutliche Ätzung auf dem Glase (Brand, Zeitschr. f. d. gesamte Brauwesen **1895**, 317).

Über die quantitative Bestimmung von Fluor im Bier siehe E. P. Treadwell und A. A. Koch, Zeitschr. f. anal. Chemie **43**, 469; 1904.

Verfälschung.

Als solche erscheint die Neutralisation saueren Bieres mit Soda oder Natriumbicarbonat. Der Nachweis eines derartigen Zusatzes wird nach Späth (Zeitschr. f. angew. Chemie **11**. 4; 1898) geführt. 500 ccm Bier werden mit 100 ccm Ammoniak versetzt und 4 bis 5 Stunden stehen gelassen. Der Niederschlag enthält die an Ca und Mg gebundene Phosphorsäure. Nach Filtration werden zweimal 60 ccm des Filtrates = je 50 ccm Bier eingedampft und verascht. In der Asche bestimmt man die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode.

Ferner werden 250 ccm des Filtrates zur Ausfällung der Phosphorsäure mit 25 ccm Bleiessig geschüttelt, ca. 6 Stunden stehen gelassen und filtriert.

Von diesem Filtrat dampft man 200 ccm auf 30—40 ccm ein, verdünnt letztere wieder auf 200 ccm, versetzt mit Essigsäure und leitet Schwefelwasserstoff ein. Nach Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs und Schwefelbleies wird filtriert. Vom Filtrat dampft man 150 ccm ein und verascht in der Platinschale.

Die resultierende Asche ist rein weiß. Man titriert ihren Alkaligehalt.

Angenommen, es sei sämtliche an Kali gebundene Phosphorsäure als primäres Phosphat im Bier enthalten, dann läßt sich aus der gefundenen Menge Phosphorsäure und dem Alkaligehalt der Zusatz von Neutralisationsmitteln berechnen. 0,01 g der gefundenen Phosphorsäure (P_2O_5) entsprechen 0,0191 g KH_2PO_4 oder 1,4 ccm $^1/_{10}$ N.-Säure, und man braucht nur die gefundene Menge Phosphorsäure mit 1,4 zu multiplizieren, um die für normale Bierasche erforderliche $^1/_{10}$ N.-Säure zu erfahren.

Hat die Untersuchung einen Mehrverbrauch von Säure ergeben, so entspricht dieser dem zugesetzten Neutralisationsmittel. Zur Neutralisation wird gewöhnlich Natriumbicarbonat angewendet, und man berechnet demnach auf dieses: 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Säure = 0,0084 g $NaHCO_3$.

Hopfensurrogate. Ein Ersatzmittel für den Hopfen gibt es nicht, und es dürfte daher kaum jemals vorkommen, daß ein Bier Bitterstoffe enthält, welche nicht aus dem Hopfen stammen.

Gegebenen Falles kann man sich der Methode von Dragendorff (König, Chemie d. Nahr.- u. Genußm. II, **1893**, S. 894) zur Untersuchung auf fremde Bitterstoffe bedienen.

Zuckercouleur, welche zum Färben des Bieres häufig verwendet wird, ist durch keine Methode bisher sicher nachzuweisen.

Süßholz. Dieses hat vor geraumer Zeit als Malzsurrogat vereinzelt Anwendung gefunden. Heutzutage dürfte eine derartige Verfälschung des Bieres kaum mehr vorkommen. Der Nachweis von Süßholz-

extrakt im Biere kann nach Kayser (Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1885, 166) in folgender Weise geschehen. Ein Liter Bier wird auf die Hälfte eingedampft, dann nach dem Erkalten mit einer konzentrierten Bleizuckerlösung versetzt, solange noch ein Niederschlag entsteht, und 12—24 Stunden stehen gelassen. Man filtriert alsdann durch ein Faltenfilter und wäscht aus, bis das Filtrat von Schwefelsäure nur noch schwach getrübt wird. Nach erfolgtem Auswaschen spült man den Bleiniederschlag in den Kochkolben, und zwar so, daß das Ganze ca. 300 bis 400 ccm beträgt. Man leitet nun unter Erhitzen auf dem Dampfbade bis zur Sättigung Schwefelwasserstoff ein. Man läßt vollständig unter wiederholtem Aufschütteln erkalten, filtriert den Niederschlag ab und wäscht ihn aus, bis das Filtrat keine Schwefelwasserstoffreaktion mehr gibt. Im Schwefelbleiniederschlag ist das Glycyrrhizin enthalten. Dieser Niederschlag wird mit 150—200 ccm 50 proz. Weingeist in einen Kochkolben gespült, zum Sieden erhitzt und filtriert. Das Filtrat wird bis auf ein Kubikzentimeter eingedampft und mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit tropfenweise versetzt, bis die blaßgelbe Farbe der Flüssigkeit in eine braungelbe übergeht; man dunstet dann zur Trockne ein, nimmt mit 2—3 ccm Wasser den Rückstand auf und filtriert durch ein kleines Faltenfilterchen. Das Filtrat besitzt, selbst wenn weniger als 1 g Süßholz auf einen Liter Bier verwendet worden war, den charakteristischen süßen Geschmack des Süßholzes. Wird die Flüssigkeit mit einem Tropfen Salzsäure angesäuert und einige Minuten im Probierröhrchen im Wasserbade erhitzt, so tritt eine braunflockige Ausscheidung (Glycyrrhetin) auf. Das Filtrat hiervon reduziert Fehlingsche Lösung beim Erwärmen.

Süßstoffe (Saccharin, Dulcin). Zum Nachweis von Saccharin säuert man 250 ccm Bier mit 2 ccm Salzsäure an und schüttelt je 25 ccm mit 100 ccm eines Gemisches von gleichen Teilen Äther und Petroläther aus. Man verwendet für sämtliche Ausschüttelungen die gleichen 100 ccm des Äthergemisches. Letzteres wird verdampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und ungelöstes Hopfenharz abfiltriert. Ein süßer Geschmack des Filtrates deutet auf Saccharin. Man nimmt den süßen Geschmack am besten an der Zungenspitze wahr, während ein bitterer Geschmack, von Hopfenharz herrührend, an der Zungenwurzel empfunden wird.

Zur Identifizierung des Saccharins verdampft man die süße Lösung zur Trockne, schmilzt den Rückstand mit etwas Soda und Salpeter und prüft mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure, oder man führt, wenn das Bier keine Salicylsäure enthielt, den Trockenrückstand durch Schmelzen mit etwas Kalihydrat in Salicylsäure über, welche mit Eisenchlorid nachgewiesen wird.

Zum Nachweis von Dulcin wird 1 Liter Bier mit 50 g Bleicarbonat versetzt, eingedampft und der Rückstand wiederholt mit Alkohol extrahiert. Der Alkohol wird verdampft und der Rückstand mit Äther ausgezogen. Nach dem Filtrieren und Verdampfen des Äthers verbleibt bei Anwesenheit von Dulcin ein süßschmeckender Rückstand.

Man kann weiter auf Dulcin prüfen, indem man den Rückstand kurze Zeit mit 2 Tropfen Phenol und ebensoviel Schwefelsäure erhitzt, etwas Wasser zusetzt und die abgekühlte Lösung im Reagenzglas vorsichtig mit ein wenig Natronlauge oder Ammoniak versetzt. Bei Gegenwart von Dulcin tritt an der Berührungszone der beiden Flüssigkeiten ein blauer Ring auf.

Biertrübungen

werden teils auf mikroskopischem, teils auf chemischem bzw. mikrochemischem Wege ihrer Natur nach erkannt.

Durch mikroskopische Beobachtung teils des Bieres direkt, teils des durch Zentrifugieren abgeschiedenen Bodensatzes ermittelt man Trübungen, welche von Kulturhefe, von wilder Hefe oder von Bakterien herrühren.

Kleister (Stärke, Erythrodextrin)-Trübung, welche durch die Verarbeitung mangelhaften (diastasearmen) Malzes oder Fehler beim Maischprozeß zustande kommt, weist man mittels Jodlösung nach. Man bringt etwas Bier in ein Tuschschälchen und setzt vorsichtig Jodlösung zu. Das Auftreten einer blauen, violetten oder auch nur dunkelrotbraunen Färbung weist auf eine mangelhafte Verzuckerung der Malzstärke hin.

Glutin (Eiweiß)-Trübung kommt bei der Verarbeitung eiweißreicher oder mangelhaft gedarrter Malze vor durch die Ausscheidung gewisser Eiweißstoffe meist infolge starker Abkühlung. Bei gelindem Erwärmen, oft schon bei Zimmertemperatur, klärt sich das Bier wieder Zuweilen setzen sich Flöckchen ab, welche die bekannten Eiweißreaktionen geben.

Harztrübung, bedingt durch Ausscheidung von Hopfenharzpartikelchen, wird unter dem Mikroskop erkannt durch das Vorhandensein kleiner gelber bis dunkelbrauner Körperchen, welche sich bei Zusatz eines Tropfens 10 proz. Kalilauge auflösen.

Anhang.

Treber. Für die Zwecke der Betriebskontrolle werden die Treber auf auswaschbaren Extrakt und auf unaufgeschlossene bzw. unverzuckerte Stärke untersucht.

Im Betriebe selbst bedient man sich für ersteren Zweck eines sehr einfachen Verfahrens, indem man an verschiedenen Stellen dem Läuterbottich entnommene Proben auspreßt. Die ausgepreßte Flüssigkeit wird filtriert und mit dem Ballingschen Saccharometer gespindelt. Die Saccharometeranzeige soll 1 % nicht übersteigen.

Im Laboratorium kann man den auswaschbaren Extrakt in der Weise bestimmen, daß man 300 g frische Treber auf der Nutsche ohne Anwendung der Saugpumpe mit heißem Wasser auswäscht. Den Rückstand bringt man ohne Verlust in eine gewogene Porzellanschale und

trocknet anfangs auf dem Wasserbad, später im Trockenschrank; zuletzt läßt man 1 Tag lang an der Luft stehen, worauf man wägt. Das erhaltene Gewicht entspricht der lufttrockenen Substanz. Diese wird nunmehr fein gemahlen und davon die Trockensubstanz bestimmt.

Die Differenz zwischen der Trockensubstanz der Treber vor und nach dem Auswaschen ergibt die Menge des auswaschbaren Extraktes.

Liegen getrocknete Treber zur Untersuchung vor, so bestimmt man den Wassergehalt, den wasserlöslichen (auswaschbaren) Extrakt und den mit Malzauszug aufschließbaren wie folgt.

Wassergehalt. 5 g Trebermehl werden wie bei Gerste oder Malz (s. o.) getrocknet und gewogen.

Bestimmung des wasserlöslichen Extraktes: 20 g Trebermehl werden mit 150 ccm Wasser von 17° 30 Min. in einem gewogenen Maischbecher unter Umrühren digeriert, dann auf 200 g mit destilliertem Wasser aufgefüllt und filtriert. Vom Filtrat bestimmt man das spez. Gewicht bei 17,5° und entnimmt den entsprechenden Extraktwert der Ballingschen Tabelle, um daraus den auswaschbaren Extrakt der Treber wie bei der Malzanalyse zu berechnen.

Bestimmung des mit Malzauszug aufschließbaren Extraktes. 20 g Trebermehl werden mit 150 ccm Wasser 10 Min. gekocht, dann auf 45° abgekühlt und 50 ccm Malzauszug (1 : 4), dessen Extraktgehalt vorher ermittelt wurde, zugesetzt. Nun wird langsam auf 70° gemaischt, dann 10 Min. gekocht und wieder auf 45° heruntergekühlt. Darauf fügt man abermals 50 ccm Malzauszug hinzu, maischt nochmals langsam auf 70° und hält diese Temperatur unter beständigem Gang des Rührwerks bis zum Verschwinden der Jodreaktion. Man kühlt nun ab, füllt mit destilliertem Wasser auf 300 g auf, filtriert und verfährt zur Bestimmung des Extraktes wie oben.

Nach Abzug des mit dem Malzauszug eingeführten und des wasserlöslichen Extraktes vom Gesamtextrakt erhält man den durch Maischen mit Malzauszug aufschließbaren.

Bei gutem Malz und guter Sudhausarbeit überschreitet der wasserlösliche Extrakt in der Regel nicht 1 %, der mit Malzauszug aufschließbare nicht 5,0 %, berechnet auf Trebertrockensubstanz.

Eine einwandfreie Methode zur Bestimmung des Stärkegehaltes der Treber ist zurzeit nicht bekannt. — Die Treber werden wie die Malzkeime als landwirtschaftliches Futtermittel verwertet und gegebenen Falles auf Futterwert untersucht.

Brauerpech. Das Pech dient dazu, das poröse Holz der Fässer im Innern mit einem dichten glatten, leicht zu reinigenden und leicht zu erneuernden Überzug zu versehen. Es darf keine Geschmackstoffe an das Bier abgeben und soll an den Wandungen der Fässer fest haften, so daß es auch durch Erschütterungen nicht abspringt.

Früher verwendete man nur reines Fichtenpech, welches durch Ausschmelzen und Kochen von Fichtenharz, wobei der größte Teil des Terpentinöls sich verflüchtigte, hergestellt wurde. Dieses sogen. Natur-

pech ist dunkelorangegelb bis braun, undurchsichtig, trübe und von hoch aromatischem Geruch.

Gegenwärtig wird das Brauerpech hauptsächlich aus Kolophonium bereitet, mit Zusätzen von Harzöl, festen und flüssigen Fetten (Talg, Schweinefett, Leinöl usw.), Mineralöl, Paraffin und Ceresin. Diese Zusätze haben den Zweck, die Mischung weicher und elastischer zu machen, da das Kolophonium für sich zu spröde ist.

Um solchen Pechen das Aussehen von Naturpech zu geben, hat man sie mit Ocker oder Chromgelb gefärbt oder durch Einrühren von Wasser trübe gemacht. Beides ist zu verwerfen als unnütz und teilweise schädlich.

Am besten eignet sich zum Weichmachen des Kolophoniums gereinigtes Harzöl. Die meisten gegenwärtig im Handel vorkommenden Brauerpeche sind denn auch Gemische von Kolophonium und Harzöl. Solche Peche sind klar und durchsichtig, gelb bis dunkelbraun gefärbt und haben einen muscheligen Bruch.

Eine besondere Sorte bilden die sogen. überhitzten Kolophoniumpeche, zu deren Herstellung Kolophonium verwendet wird, das zur Beseitigung aller flüchtigen Bestandteile einem kurzen Destillationsprozeß unterworfen wurde. Die überhitzten Peche sind dunkel gefärbt und zeigen häufig eine grünliche Fluoreszenz. Man bedient sich ihrer mit Vorliebe zum Pichen mit Einspritzapparaten. Endlich finden sich im Handel Gemische von Harzölpechen mit Naturpech. Diese Peche sind entsprechend der zugesetzten Menge von Naturpech mehr oder weniger trübe.

Die Untersuchung des Peches erstreckt sich auf die Feststellung der physikalischen Eigenschaften, Farbe, Geruch, Geschmack, Schmelzpunkt, und auf die chemische Beschaffenheit.

Nach J. Brand (Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1893, 70) verfährt man dabei folgendermaßen:

Geruch. Man zerschlägt ein in reine Leinwand eingewickeltes Stück des Peches mit dem Hammer, öffnet die Leinwand rasch und riecht. Auf diese Art läßt sich der dem Pech anhaftende Geruch leicht erkennen und das Vorhandensein von Naturpech feststellen.

Geschmack. An 4 proz. Alkohol oder Bier soll das grob zerkleinerte Pech keine unangenehm schmeckenden Stoffe abgeben.

Schmelzpunkt. Möglichst fein zerriebenes Pech, das eventuell, um zerreiblich zu werden, zuvor abzukühlen ist, wird, wie üblich, in einem an dem Thermometer befestigten Kapillarröhrchen im Wasserbade erhitzt. Man beobachtet den Punkt, wo das Pech durchsichtig wird und zusammensintert. Schmelzpunkt 35—45°.

Mineralzusätze werden nach Lösen des Peches in heißem Alkohol und Filtrieren auf dem Filter gesammelt und dann näher untersucht. Zur quantitativen Bestimmung derselben verwendet man, je nach deren aus der qualitativen Prüfung abzuschätzender Mengen, 10 bis 50 g Pech. Es ist zu beachten, daß schlecht gemischte Peche an einzelnen Stellen reicher an Mineralmehl sein können als an andern. Die zu verwendende Probe sei also eine gute Durchschnittsprobe. Das Pech wird

zum Transport in Kisten eingegossen, wobei sich Mineralzusätze in die unteren Teile der Kisten setzen, was bei der Probenahme zu beachten ist.

Feste Fette oder fette Öle. Man behandelt 1 Teil Pech mit 10 Teilen Methylalkohol, in welchem sich das Harz löst, das Fett oder Öl aber ausscheidet. Nach dem Auswaschen kann das Fett identifiziert werden. Zur quantitativen Bestimmung des Fettes in Harzmischungen kann man sich des Verfahrens von Twitchell [1]) bedienen. Das Pech (ca. 3 g) wird in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und in mäßig starkem Strome trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Nach kurzem Einleiten treten Ausscheidungen auf, die sich zusammenballen. Nach ca. $\frac{1}{2}$ Stunde ist die Flüssigkeit übersättigt. Man bringt die ganze Flüssigkeit in ein großes Becherglas, spült mit etwas absolutem Alkohol nach, verdünnt mit dest. Wasser auf das Fünffache und kocht so lange, bis die ganze Flüssigkeit klar geworden ist. Beim Erkalten erstarrt die Harzmasse auf der Oberfläche. Man zieht die saure Flüssigkeit ab, wäscht das Harz und löst es alsdann in ca. 30—40 ccm Äther. Nachdem man noch einmal mit dem gleichen Volumen destillierten Wassers gewaschen, schüttelt man mit einer Mischung von 5 ccm 10 proz. weinsgeistiger Kalilauge und 50 ccm dest. Wasser tüchtig durch. Es entstehen 2 Schichten; die obere ätherische enthält den Ester der betreffenden Fettsäure, die untere die wäßrig alkalische Harzseifenlösung. Durch Fällen mit verdünnter Säure läßt sich daraus das reine Harz gewinnen. Die ätherische Lösung wird verdampft, und man erhält so den Ester der Fettsäure, der durch Kochen mit 10 proz. weingeistiger Kalilauge leicht verseift wird. Waren dem Peche außer Fett auch Harz- oder Schmieröl zugegeben, so fallen diese beim Verdünnen der weingeistigen Seifenlösung mit Wasser wieder aus.

Flammpunkt. Derselbe wird mit dem Penskyschen Apparat Bd. III, S. 608 bestimmt. Auch die Bestimmung des Flammpunktes läßt auf den Grad der Reinigung schließen. Je höher derselbe liegt, desto mehr ist das Pech von den flüchtigeren Bestandteilen befreit.

Harzöl, Mineralöl, Paraffin. Man verseift das im Alkohol aufgelöste Pech mit dem gleichen Teil einer 10 proz. alkoholischen Kalilauge unter Kochen und verdünnt hierauf mit Wasser. Bleibt die Flüssigkeit klar, so ist nur Kolophonium (Naturharz) mit einem event. Zusatz von fetten Ölen oder Fetten vorhanden. Trübt sich die Flüssigkeit emulsionsartig, so ist Harzöl oder Mineralöl zugegen. Es kann durch Auswaschen isoliert und näher geprüft werden.

Wachshaltige (Pflanzenwachs) und mit Paraffin versetzte Peche lösen sich nicht klar in Alkohol. Das Wachs scheidet sich beim Erkalten der heißen Lösung wieder aus, und diese Ausscheidungen können näher geprüft werden. Es gibt also schon die mehr oder mindere Leichtlöslichkeit in Alkohol über solche Beimengungen Aufschluß.

Überhitztes Pech ist nicht völlig in Alkohol löslich. Die Ausscheidung ist aber löslich in Aceton und kann durch Erhitzen auf dem Platinblech als harziger Natur erkannt werden.

---

[1]) Journ. anal. a. appl. Chem. 5, 379; 1891 siehe auch Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **1893**, 69.

Brand picht (Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **1893**, 70) kleine, ca. 200 ccm fassende Holzfäßchen mit dem auf 200° erhitzten Pech. Man kann an dem erhaltenen Überzug dessen Eigenschaften prüfen, und wenn man destilliertes Wasser 2 Tage darin stehen läßt, auch einen etwa abgegebenen Pechgeschmack finden.

Bestimmung der flüchtigen Bestandteile (Säuregrad). In einer 180 ccm fassenden, mit weitem Tubulus versehenen Retorte werden 100 g Pech bei 200° im Luftstrom erhitzt. Durch einen doppelt durchbohrten Kork, welcher den Tubulus verschließt, taucht ein Thermometer in das Pech, während ein Luftzuführungsrohr über dem flüssigen Pech mündet. Die Retorte ist mit einem gewogenen U-Rohr verbunden, das während der Destillation mit Eis gekühlt wird, und dieses mit einer ca. 300 ccm fassenden Waschflasche, die bis zu $^2/_3$ mit Wasser gefüllt ist. Mittels einer Aspiratorflasche von ca. 20 L. Inhalt saugt man Luft durch den Apparat, sobald das Pech die Temperatur von 200° erreicht hat. Nach Beendigung der Destillation wird das Destillat in dem U-Rohr gewogen, darauf in wenig Äther gelöst in ein Becherglas gegeben und mit ca. 150 ccm Wasser nachgespült. Der Inhalt des Becherglases wird mit $^1/_{10}$N.-Kalilauge titriert und ebenso der Inhalt der Waschflasche (Indikator neutrale Lackmustinktur).

Man berechnet den Säuregrad des Peches, worunter man die Milligramme Kalihydrat versteht, welche 1 g der flüchtigen Stoffe zur Neutralisation braucht.

Zum Beispiel: 100 g Pech lieferten 1,83 g Destillat im U-Rohr, welche 5,8 ccm $^1/_{10}$ N.-KOH zur Neutralisation erforderten. Der Inhalt der Waschflasche benötigte 1,2 ccm $^1/_{10}$ N.-KOH entsprechend 0,38 g von der Substanz im U-Rohr.

Die Gesamtmenge des Destillates berechnet sich danach zu 1,83 + 0,38 = 2,21 g, welche 5,8 + 1,2 = 7,0 ccm $^1/_{10}$ N.-KOH verbrauchten, entsprechend einem Säuregrad von 17,7. (Brand, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **1909**, 265.) Der Säuregrad steht in Beziehung zu den Stoffen, welche Veranlassung zu Pechgeschmack im Bier geben können. Bei den von Brand geprüften Pechen schwankte der Säuregrad zwischen 4 und 102. Peche aus Kolophonium und Harzöl hatten einen Säuregrad zwischen 20 und 40, überhitzte Peche mit und ohne Zusatz von Paraffin 4—15.

Viskosität. Die Bestimmung der Viskosität des Peches gibt wertvolle Anhaltspunkte für seine Brauchbarkeit. Je geringer die Viskosität (Zähflüssigkeit) eines Peches ist, um so dünner, gleichmäßiger und widerstandsfähiger gegen Erschütterungen ist der Pechbelag in den Fässern und um so ökonomischer gestaltet sich das Pichen. Man bestimmt nach Brand (Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **1908**, 369) die Viskosität zweckmäßig bei 150° mittels des Englerschen Viskosimeters im Hartparaffinbad. Man verfährt dabei wie bei der Viskositätsbestimmung dickflüssiger Zylinderöle (s. Bd. III. S. 594).

Bei Handelspechen fand Brand eine Viskosität von 2,8—4,9 (Wasser bei 20° = 1).

Untersuchung gerbsäurehaltiger Pflanzenstoffe.[1)]

Von

Dr. C. Councler. †
Professor der Chemie a. d. Kgl. Forstakademie in Münden

Vorbemerkungen über Gerbstoffbestimmungen.

Die quantitative Analyse hat bei der Bestimmung des Gerbstoffs besondere Schwierigkeiten zu überwinden. Die meisten der gerbenden Substanzen sind noch nicht genügend gekannt, um eine Abscheidung und Wägung derselben entweder im freien Zustande oder in der Form gut charakterisierter Verbindungen zu ermöglichen. Da aber die Technik durchaus einer quantitativen Bestimmung des ,,Gerbwerts" bedarf, so sind zahllose Methoden der Gerbstoffbestimmung aufgetaucht. Den Anforderungen der exakten Wissenschaft genügt keine einzige derselben. Wohl aber kann man für die Praxis brauchbare Resultate erhalten, wenn man ,,Gerbstoff" definiert als ,,das, was gerbt, d. h. diejenigen organischen Substanzen, welche durch Haut aus Lösungen aufgenommen werden und deren Trockensubstanzgewicht vermehren". Es werden hierbei in den meisten Fällen mehrere verschiedene chemische Verbindungen sein, welche man unter dem Gesamtnamen ,,Gerbstoff oder gerbende Substanzen" bestimmt. Die Versuchstationen haben bisher derartige quantitative Analysen entweder nach der Löwenthalschen (von v. Schroeder verbesserten) oder nach einer gewichtsanalytischen Methode ausgeführt. Man bringt den Gerbstoff in Lösung und ermittelt entweder

A. den Permanganatverbrauch, und zwar in der Kälte (Löwenthal) oder

B. den Trockensubstanzgehalt (gewichtsanalytische Methoden) eines Bruchteils der Lösung vor und nach dem Ausfällen des Gerb-

---

1) Paeßler, Die Untersuchungsmethoden der pflanzlichen Gerbmaterialien. Selbstverlag des Verfassers, 1906.

Offizielle Methode der Gerbstoff-Analyse des Internationalen Vereins der Lederindustrie-Chemiker. Frankfurt a. M., ,,Ledermarkt'.

stoffs mittels Hautpulvers. In beiden Fällen wird der Gerbstoff aus der Differenz berechnet. Endlich wird der Gerbstoffgehalt bestimmt

C. durch Ermittelung des spezifischen Gewichts kalt bereiteter wäßriger Auszüge (Spindelmethode); dieses Verfahren ergibt ungenaue, für den Praktiker aber doch wertvolle Resultate.

Auch bei identischen Proben kann nach all diesen Verfahren (A bis C) nur dann ein übereinstimmendes Resultat von 2 verschiedenen Chemikern bei Anwendung derselben Methode gefunden werden, wenn beide genau unter den gleichen Bedingungen arbeiten. Für die Löwenthalsche Methode wurde 1883 eine Vereinbarung unter den meisten beteiligten Laboratorien getroffen, welche noch heute vielfach befolgt wird; für das von den leitenden Spezial-Gerbstoffchemikern angenommene gewichtsanalytische Verfahren hat der „Internationale Verein der Lederindustrie-Chemiker" (I. V. L. I. C.) zuerst 1897 in London, dann 1898 in Freiberg (Sachsen) usw. eine Vereinbarung herbeigeführt, welche sich auch auf Bestimmung von Feuchtigkeit usw. erstreckt und zusammenhängend am Schlusse dieses Artikels beschrieben wird.

Alle solche vereinbarten Schablonenmethoden sind wandelbar und werden im Laufe der Zeit verbessert; hier kann nur der gegenwärtige Stand derselben angegeben werden.

Das Hautpulver

als Fällungsmittel ist für die besseren Methoden der Gerbstoffbestimmung von hervorragender Wichtigkeit. Schon die Löwenthal-v. Schroedersche Methode erforderte möglichst gutes Hautpulver; in noch viel höherem Grade ist dies der Fall beim gewichtsanalytischen Verfahren. Hautpulver von vorschriftsmäßiger Beschaffenheit kann gegenwärtig von der „Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie" in Freiberg (Sachsen) bezogen werden.

Die noch in der 4. Auflage dieses Buches [1]) beschriebene gewichtsanalytische Schüttelmethode, nach welcher von Schroeder und der Verfasser gut übereinstimmende Zahlen erhielten, konnte sich nicht allgemein einbürgern, da sie an die Reinheit des Hautpulvers überaus hohe Anforderungen stellte.

Gegenwärtig verwendet man sowohl bei der vereinbarten gewichtsanalytischen als auch bei der von Procter und Hirst modifizierten Löwenthalschen Methode frisch chromiertes Hautpulver, dessen Behandlung und Chromierung weiterhin beschrieben wird (s. S. 337). Nicht chromiertes Hautpulver fällt zwar entschieden weniger „reduzierende Nichtgerbstoffe" als das chromierte, gibt also wissenschaftlich richtigere Resultate; doch spricht die weit bessere Übereinstimmung der Resultate verschiedener Analytiker zugunsten des chromierten Hautpulvers, auch macht bei der gewichtsanalytischen Methode der Permanganat reduzierende Nichtgerbstoff nur einen kleinen Bruchteil des gesamten aus [2]).

[1]) Bd. III, S. 572.

[2]) Procter, Collegium **1909**, S. 194.

A. Nicht gewichtsanalytische Methoden der Gerbstoffbestimmung.

I. Löwenthalsche Methode, verbessert durch v. Schroeder[1]).

Prinzip. Der in Lösung gebrachte Gerbstoff wird durch Permanganatlösung von bekanntem Wirkungswerte oxydiert. Aus der verbrauchten Permanganatmenge wird auf die Menge des vorhandenen Gerbstoffs geschlossen. — Da die gerbstoffhaltigen Lösungen im allgemeinen auch solche reduzierenden Substanzen enthalten, welche nicht Gerbstoffe sind, so wird zuerst der Permanganatverbrauch (a) der ursprünglichen Lösung, sodann derjenige eines gleichen Volumens der mittels Hautpulvers von Gerbstoff befreiten Lösung (b) festgestellt. Die Differenz (a—b) ergibt den Permanganatverbrauch, welcher der vorhandenen Gerbstoffmenge entspricht.

Erforderliche Chemikalien.

1. Permanganatlösung. 10 g reinstes übermangansaures Kalium werden in destilliertem Wasser zu 6 L. gelöst.

2. Indigolösung. 30 g festes indigschwefelsaures Natrium werden lufttrocken in 3 L. verdünnte Schwefelsäure (1 : 5 Volum) gebracht, dazu 3 L. destilliertes Wasser gegeben und stark geschüttelt, bis die Lösung erfolgt ist; alsdann wird filtriert. Bei jeder Titration werden 20 ccm dieser Indiglösung zu $^3/_4$ L. Wasser zugefügt; diese reduzieren ca. 10,7 ccm der Permanganatlösung 1.

3. Hautpulver. Muß weiß, fein wollig sein und darf an kaltes Wasser keine Bestandteile abgeben, welche Permanganat reduzieren. Zur Sicherheit führt man eine blinde Bestimmung mit 3 g Hautpulver aus.

4. Reinstes Tannin (siehe unter Feststellung des Titers).

Jede größere Fabrik chemisch-pharmazeutischer Präparate liefert Permanganat, indigschwefelsaures Natrium und Tannin.

Ausführung des Titrierens.

Zu der Indigolösung und Gerbstoff enthaltenden, auf $^3/_4$ L. verdünnten Flüssigkeit läßt man aus einer Geißlerschen Glashahnbürette die Permanganatlösung fließen.

a) Tröpfelmethode. Nach Neubauer stellt man den Hahn der Bürette so ein, daß die Permanganatlösung langsam tropfenweise

---

[1]) Bericht über die Verhandlungen der Kommission zur Feststellung einer einheitlichen Methode der Gerbstoffbestimmung. Nebst einer kritischen Originaluntersuchung über die Löwenthalsche Methode von Prof. Dr. J. v. Schroeder, 1885; im Auszuge: Fresenius' Zeitschr. XXV (1886), S. 121—132.

Vgl. auch Neubauers Untersuchungen in: Die Schälung der Eichenrinden zu jeder Jahreszeit, von W. Wohmann, C. Neubauer und C. Lotichius. 1873.

Ferner: F. Kathreiner, Dingl. **227**, S. 481 u. f.; F. Simand, Dingl. **244**, S. 391 u. f.; **246**, S. 133—140.

(beiläufig 1 Tropfen in der Sekunde) in die zu titrierende Lösung fällt; während des Eintropfens rührt man fortwährend heftig mit einem Glasstabe um, bis eine helle grüne Färbung eingetreten ist. Jetzt dreht man den Hahn ab, setzt in einzelnen, sich ganz langsam folgenden Tropfen Permanganatlösung zu, rührt um und fährt damit fort, bis die Lösung den letzten grünlichen Schimmer verliert und rein gelb wird.

b) Einkubikzentimeterverfahren. Nach v. Schroeder läßt man immer auf einmal 1 ccm Permanganatlösung einfließen und rührt nach jedem Zusatz 5—10 Sekunden stark um. Ist die Flüssigkeit hellgrün geworden, so läßt man vorsichtig nur 2—3 Tropfen auf einmal zufließen, rührt um und fährt damit fort, bis die Flüssigkeit rein goldgelb erscheint.

Das starkwandige Becherglas, welches die zu titrierende Lösung enthält, stellt man auf eine weiße Porzellanplatte, um das Ende der Reaktion scharf erkennen zu können.

Man hüte sich sorgfältig vor dem Übertitrieren, da ein Zurücktitrieren nicht möglich ist.

Bei der Ausführung einer Gerbstoffbestimmung muß man möglichst genau dieselben Bedingungen einhalten wie bei der Titerstellung.

Der Permanganatverbrauch ist eine Funktion mehrerer Variablen, namentlich ist er abhängig von der Zeit, d. h. der Geschwindigkeit, mit welcher die Permanganatlösung der zu titrierenden Lösung zugemischt wird.

Hat man also nach der „Tröpfelmethode“ den Wirkungswert einer Permanganatlösung festgestellt, so muß man nach derselben Methode arbeiten, wenn es sich darum handelt, mit dieser Lösung unter Zugrundelegung des gefundenen Titers (s. w. u.) eine Analyse auszuführen.

Feststellung des Titers der Permanganatlösung.

Ein möglichst reines Tannin des Handels wird folgendermaßen geprüft. Man löst 2 g lufttrocken zu 1 L. und bestimmt den gesamten Permanganatverbrauch von 10 ccm dieser Lösung (unter Zusatz von Indigolösung, deren bekannter Reduktionswert abgezogen wird, siehe oben).

Ferner bestimmt man den Permanganatverbrauch nach dem Behandeln mit Hautpulver (50 ccm der Tanninlösung werden — in einem gut schließenden Glasgefäß mit Glasstopfen — mit 3 g eingeweichtem und zuvor wieder gut ausgepreßtem Hautpulver unter öfterem Umschütteln etwa 18—20 Stunden behandelt, dann filtriert man und titriert wieder 10 ccm).

Beträgt der Permanganatverbrauch des Hautfiltrates nicht mehr als 10 % des Gesamtpermanganatverbrauchs, so ist das Tannin zur Titerstellung brauchbar. Durch Trocknen bei 100° bis zum konstanten Gewicht bestimmt man den Wassergehalt desselben und berechnet aus dem bereits gemachten Versuch („Gesamtpermanganatverbrauch“, siehe

oben) den Titer nach Trockensubstanz des Tannins; der so erhaltene Titer gibt, mit 1,05 multipliziert, den wahren Titer.

Daß man den Titer nach Tannin, nicht nach Oxalsäure u. dgl. stellt, hat darin seinen Grund, daß sich bei diesem die Abhängigkeit des Permanganatverbrauchs von der Ausführung (Schnelligkeit usw.) des Titrierens in gleicher Weise zeigt wie bei den der Analyse zu unterwerfenden Gerbstofflösungen, während dies bei Oxalsäure, Oxalaten, Ferrosulfat usw. nicht der Fall ist.

Gang der Gerbstoffanalyse.

1. Bereitung der Gerbstofflösungen.

a) Extrakte löst man in heißem Wasser und filtriert, wenn nötig.

b) Rohen Gerbmaterialien (Rinden, Früchten, Hölzern usw.) entzieht man den Gerbstoff am zweckmäßigsten mittels des Tharander Extraktionsapparates (siehe weiter unten). Man bringt die abgepreßte Flüssigkeit nach dem Erkalten auf 1 L. bei Eichungstemperatur und filtriert, wenn dieselbe nicht gänzlich klar ist, einen aliquoten Teil.

Zu einer Analyse verwende man

20 g Gerbmaterial, wenn voraussichtlich ca. 5—10 %,
10 g „ „ „ „ 10—20 %,
5 g „ „ noch mehr Prozente

Gerbstoff in der zu analysierenden Substanz enthalten sind. Die gerbstoffreichsten Substanzen (Quebrachoextrakt mit 66 und mehr Prozentgehalt u. dgl.) können in noch geringerer Menge (3 g) zur Analyse genommen werden.

Anm. Die Musterziehung ist bei Gerbmaterialien ziemlich schwierig. Am besten läßt sich natürlich aus einem bereits gemahlenen und gut gemischten Material Muster ziehen. Dagegen kann man durch ungeschickte Probeentnahme aus demselben Raummeter Eichenspiegelrinde Muster von 5 und von 10 % Gerbstoffgehalt bekommen. Über die zweckmäßigste Art, Proben zu entnehmen, sind verschiedene Vorschriften, u. a. von Fr. Kathreiner, gegeben worden [1]).

2. Titrieren der Gerbstofflösungen.

Den Gehalt einer wäßrigen Lösung an Gerbstoff bestimmt man nach der Löwenthal-v. Schroederschen Methode durch Titrieren von 10 ccm Lösung (vgl. S. 317) vor und nach dem Ausfällen mit Hautpulver (3 g auf 50 ccm Lösung, wie bei der Feststellung des Titers).

Die Gerbstofflösung muß einen derartigen Gehalt haben, daß 10 ccm derselben 4—10 ccm Permanganatlösung reduzieren (nicht mehr oder noch weniger, da zwischen Gerbstoffgehalt und Permanganatverbrauch nicht vollständige Proportionalität herrscht).

---

[1]) Vgl. auch unter C.: Vereinbartes gewichtsanalytisches Verfahren (Anfang).

Extraktionsapparate.

Aus der großen Zahl derselben sei hier erwähnt der Tharander Extraktionsapparat („Flaschenextraktor") von v. Schroeder und R. Koch. — In ein weitmündiges, starkwandiges Glas *B* (s. Fig. 21), welches 200 ccm faßt, bringt man zunächst eine etwa 1 cm hohe Schicht Seesand, der mit heißer Salzsäure und darauf mit Wasser völlig extra-

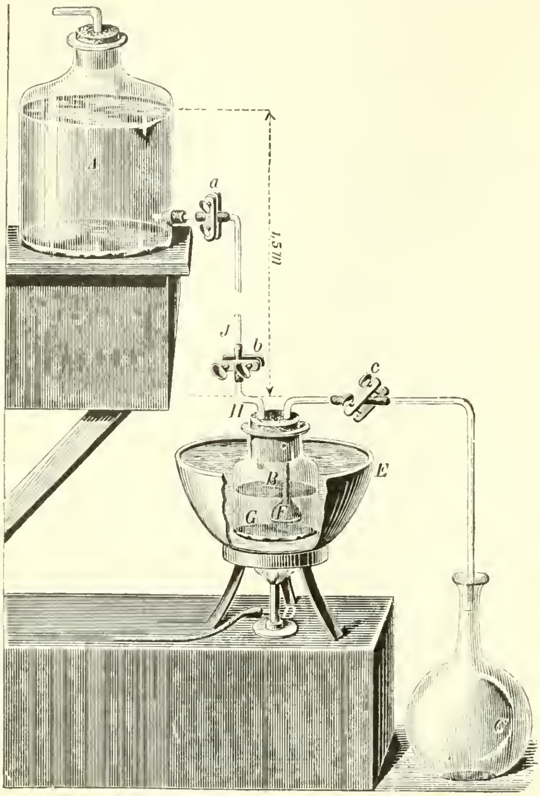


Fig. 21.

hiert, später gut getrocknet ist, sodann das zu extrahierende Gerbmaterial *G*, feuchtet dasselbe mit Wasser an, füllt dann das Gefäß *B* mit Wasser und setzt einen genau schließenden, doppelt durchbohrten Gummistopfen auf.

Durch die eine Durchbohrung geht eine 2 mal rechtwinklig gebogene Glasröhre *H*, deren eines Ende dicht unter dem Gummistopfen abgeschnitten ist; durch die andere Durchbohrung ist ein ebenfalls rechtwinklig gebogenes Rohr geführt, welches fast bis auf den Boden des Extraktionsgefäßes *B* reicht und sich am unteren Ende bauchig er-

weitert *(F)*. Am besten stellt man dasselbe aus einem sog. Glockentrichterrohr her, wie solches für Gasentwicklung häufig gebraucht wird; man steckt selbiges durch die Durchbohrung des Gummistopfens und biegt es sodann rechtwinklig. Die Glocke *F* hat unten einen vorspringenden Rand und ist mit einer doppelten Lage Beuteltuch (Müllergaze) dicht umbunden, so daß zwar Flüssigkeiten, nicht aber feste Stoffe aus *B* nach *F* passieren können. Das untere Ende von *F* ragt bis in den Seesand hinein. Man stellt das gänzlich gefüllte und mit dem die Röhre *H* und den Trichter *F* tragenden Gummistopfen geschlossene Extraktionsgefäß *B* auf Filtrierpapier in das von einem Dreifuße getragene Wasserbad *E*, befestigt den Gummistopfen gänzlich dicht und sicher mittels eines Champagnerknotens, füllt auch das Rohr *H* mit Wasser und verbindet es bei *b* durch einen Gummischlauch mit dem Druckrohr *J*, welches aus dem mindestens 2 L. Wasser fassenden Reservoir *A* mit Wasser gefüllt wird. *a* und *b* sind mit je 2 Schrauben versehene Quetschhähne[1]), welche den Wasserzufluß zu regulieren oder nach Bedarf abzustellen gestatten. Die Druckhöhe der Wassersäule betrage ca. $1\frac{1}{2}$ m. — Durch den mit ebenfalls 2 Schrauben tragendem Quetschhahn versehenen Gummischlauch bei *c*, der zunächst geschlossen ist, kann das Trichterrohr mit dem rechtwinklig gebogenen, in den Literkolben *C* mündenden Abflußrohr in Verbindung gesetzt werden. — Dieser Apparat gestattet die gesonderte Bestimmung des leicht und schwer löslichen Gerbstoffs, ohne daß man nötig hat, das Gerbmaterial in einen anderen Apparat zu bringen; nachdem dasselbe bei geöffnetem Quetschhahn *a* und *b*, während *c* geschlossen ist, dem Druck der angegebenen Wassersäule 15 Stunden lang ausgesetzt gewesen ist, hat man nur nötig, den Quetschhahn bei *c* zu öffnen und den Abfluß so zu regulieren, daß das 1 L. fassende Gefäß *C* in 3 Stunden bis zur Marke gefüllt ist. Dieses enthält alsdann den leichtlöslichen Gerbstoff. Man stellt sodann bei *c* den Abfluß fast völlig ab, setzt ein neues Litergefäß unter, erhitzt das Wasserbad *E* durch die untergesetzte Flamme *D* bis zum Sieden und preßt nunmehr den schwer lösbaren Gerbstoff (in Lösung) ab.

Will man den Gesamtgerbstoff bestimmen, so wird gleich vom Beginn des Abpressens an das Wasserbad *E* allmählich zum Sieden erhitzt. Die ersten 500 ccm werden bei einer 50° C nicht übersteigenden Temperatur extrahiert, dann steigert man die Temperatur rasch bis zum Sieden.

Die Löwenthalsche Methode in der hier beschriebenen Form kann zur Lösung vieler für die Praxis wichtiger Fragen dienen und hatte sich mit Recht sehr eingebürgert. Leider werden jedoch sehr häufig Löwenthalsche Prozente mit Gewichtsprozenten verwechselt. Wenn die Analyse in einer Fichtenrinde 10 % Gerbstoff nach Löwenthal findet, so heißt dies: der aus dieser Fichtenrinde extrahierbare Gerbstoff reduziert (unter den bekannten Bedingungen) soviel Permanganat, wie wenn 10 %

[1]) Geübte können den Quetschhahn *a* weglassen.

Tannin in dieser Rinde enthalten wären. Dagegen kann das betreffende Material 17 Gewichtsprozente enthalten. Daß man nicht Sumach mit Fichtenrinde durch Nebeneinanderstellen der Prozente Löwenthals vergleichen könnte, war längst bekannt. Dagegen glaubte man, Sumach mit Sumach usw., überhaupt verschiedene Muster derselben Art Gerbmaterial miteinander auf Grund der Löwenthalschen Zahlen vergleichen zu können. Untersuchungen der Wiener Versuchsstation [1]) wiesen indes die Unrichtigkeit dieser Voraussetzung nach. Das Verhältnis zwischen Löwenthalschen Prozenten und Gewichtsprozenten ist auch bei ein und demselben Gerbmaterial kein konstantes, namentlich zeigen sich bei Eichen- und Fichtenlohe sehr starke Differenzen bzw. Variationen.

Ähnliches geht aus den Untersuchungen von Zeumer hervor, der im Laboratorium v. Schroeders arbeitete [2]).

II. Procter und Hirsts neue Modifikation des Löwenthalschen Verfahrens

fängt an sich einzubürgern, seitdem man gesehen hat, daß die Vergleichung der Löwenthalschen Zahlen mit den Gewichtsprozenten ein gutes Mittel ist, Verfälschungen von Gerbstoffextrakten mit Sulfitcellulose-Ablaugen zu erkennen. Die konzentrierte Sulfitcellulose-Ablauge — sehr unberechtigterweise oft Fichtenholzextrakt benannt — gibt nach Löwenthal nur äußerst kleine Zahlen für Gerbstoff, während Haut erhebliche Mengen Substanz daraus absorbiert, ein Verhalten, daß bei der Gewichtsanalyse hohen Gerbstoffgehalt vortäuschen könnte.

Zur Erleichterung des Verfahrens sind einige Abänderungen [3]) angenommen worden. Automatisch sich füllende Büretten (s. Fig. 22) werden für Permanganat und Indiglösung angewendet, und die Titration wird in einem etwa 1 L. fassenden Becherglase ausgeführt. In diesem bewegt sich eine Achse, die zwei kleine, aus steifem Celluloid oder aus mit Celluloidfirnis überzogenem Messing bestehende Schraubenflügel trägt und durch eine kleine Turbine oder einen Elektromotor getrieben wird. Zum Vergleich stellt man ein gleiches Becherglas, mit schon titrierter Flüssigkeit gefüllt und unter ungefähr gleicher Beleuchtung, neben das in Arbeit befindliche. So kann man die Titrationen sehr schnell und mit fast absoluter Übereinstimmung der Resultate ausführen, und es empfiehlt sich der systematische Gebrauch dieser Methode zur Kontrolle der Gerbkraft von Brühen. Da die Gerbmaterialien jetzt fast immer analysiert nach der international vereinbarten Methode gekauft (s. weiterhin) werden, und diese den Gerbstoff mit chromiertem Hautpulver ausfällt, empfiehlt sich dies Fällungsmittel auch für diese neuere

---

[1]) Der Gerber 1887, S. 2 ff.: Neue Methode der Gerbstoffbestimmung in Gerbmaterialien, verbunden mit dem Nachweise eines prinzipiellen Fehlers der sog. Löwenthalschen Methode.

[2]) Tharander forstliches Jahrbuch 36, 141; 1886.

[3]) Procter und Hirst, Collegium 1909, S. 187 u. f.

Art der Löwenthalschen Methode. Bisher wurden die Löwenthalschen Zahlen auf reines Galläpfeltannin bezogen, statt dessen schlägt Procter reine krystallisierte Gallussäure vor, die leicht zu erhalten ist, ähnlich wie Tannin oxydiert wird, und von der 1 g sehr annähernd ebensoviel Permanganat reduziert wie 1,34 g reinstes, durch chromiertes Hautpulver fällbares Galläpfeltannin.

Angewendete Lösungen. 1. Reine lufttrockene Gallussäure, 0,1 g in 100 ccm Wasser frisch gelöst; 2. reinster Indigcarmin, 5 g im Liter, mit 50 g konzentrierter Schwefelsäure; 25 ccm Indiglösung nimmt man zu jeder Bestimmung. Man kann auch 1 g reinen Indigo „B. A. S. F." in 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure lösen, auf 1 L. verdünnen und mit noch 25 ccm Schwefelsäure gemischt verwenden. Diese 2 Lösungen halten sich gut; 25 ccm von einer derselben brauchen 25—30 ccm Permanganat zur Oxydation, widrigenfalls muß ein größeres Quantum Indiglösung genommen werden; 3. Permanganatlösung, 0,5 g in 1 L. Wird durch Verdünnen einer Lösung von 5 g zu 1 L. direkt vor dem Gebrauch hergestellt, da solche sehr schwachen Lösungen nicht genügend haltbar sind. — Die Gerbstofflösung (Brühe) sei so verdünnt, daß 5 ccm nicht mehr als $^2/_3$ soviel Permanganatlösung reduzieren wie die stets angewandten 25 ccm Indiglösung; für eine vollständige Titration genügt also immer der Inhalt einer 50-ccm-Bürette. Die umrührende Turbine muß gleichmäßig gehen, das Zutröpfeln gleichmäßig erfolgen, und zwar so schnell, daß man eben die Tropfen zählen kann, bis die Farbe gelbgrün geworden ist. Langsam setzt man dann Tropfen für Tropfen zu, bis rein gelbe Farbe auftritt. Um die Gleichmäßigkeit des Arbeitens zu sichern, bestimme man gelegentlich, wieviel Zeit eine Titration braucht. Bei gutem künstlichen Licht, das durch Mattglas hindurchgegangen ist, titriert es sich leichter als bei Tageslicht, da das Verschwinden der letzten Spur von Grün eine ausgesprochen hellere Färbung eintreten läßt. Für jede einzelne Analyse müssen sämtliche Titrationen bei gleicher Beleuchtung vorgenommen werden, sonst wird man den Endpunkt nicht gleichmäßig gut treffen.

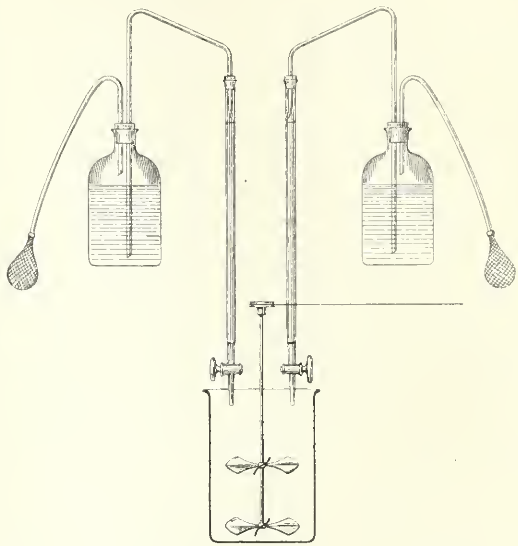


Fig. 22.

Die gerbende Substanz ergibt sich aus der Differenz des Permanganatverbrauchs für die ursprüngliche und die entgerbte Brühe; da gelöste Salze und Spuren von Hautsubstanz keinen merklichen Einfluß auf die Titration haben, kann die Entgerbung leichter ausgeführt werden als bei der gewichtsanalytischen Methode. Das Hautpulver wird nur chromiert, abgepreßt, gewogen und das nötige Wasser hinzugefügt [1]), das Auswaschen nach dem Chromieren ist unnötig. 6 ccm der entgerbten Flüssigkeit werden als 5 gerechnet [2]). Einfacher noch arbeitet man mit Prof. Päßlers „schwach chromiertem" Hautpulver [3]) oder unter Anwendung der von Kopecky empfohlenen, frisch an der Luft getrockneten Schnitzel von Chromleder [4]). — Etwa 7 g des trockenen Hautpulvers und etwas Kaolin bringt man zu 100 ccm der verdünnten Brühe, mischt gut durch Schütteln mit der Hand und schüttelt dann 10—15 Minuten mit einer Maschine. Die Feuchtigkeit einer solchen Quantität Hautpulver beträgt höchstens 1 g und kann höchstens einen Fehler von $^1/_{100}$ des gesamten Gerbstoffs in der verdünnten Flüssigkeit verursachen; da die Analyse nur zu Vergleichszwecken dient, und der Fehler ein konstanter ist, darf er vernachlässigt werden. Die entgerbte Flüssigkeit wird durch Papier filtriert, bis sie klar ist, und man titriert zweimal 5 ccm davon mit 25 ccm Indiglösung. Arbeitet man systematisch, so wird der für jede Art von Brühe erforderliche Verdünnungsgrad schon mit genügender Annäherung bekannt sein, andernfalls würde eine einfache Titration der nicht entgerbten Brühe ihn genügend voraussehen lassen, und für diesen Zweck ist es besser, zu stark zu verdünnen, als zu wenig. Das Endresultat dividiert man natürlich durch die Zahl ccm der ursprünglichen Brühe, welche man pro Liter genommen hat, und multipliziert mit 1000.

Am besten verdünnt man natürlich mit destilliertem Wasser, doch kommt der Praktiker auch mit gutem Leitungswasser zu genügenden Resultaten. — Man kann darüber im Zweifel sein, ob die Brühe vor oder nach dem Verdünnen oder überhaupt nicht filtriert werden soll. Im letzteren Falle löst sich das schwerlösliche „Rot", z. B. das des Quebrachos, oder das Catechin des Gambier, in erheblicher Menge beim Verdünnen und wird als Gerbstoff mitbestimmt, was praktisch nicht unbedingt fehlerhaft ist, da bis zu gewissem Grade derselbe Vorgang sich in der Gerberei vollzieht, wenn die Brühen ausgebraucht werden. Es ist unnötig, die Flüssigkeit zum Zwecke der Entgerbung zu filtrieren; es empfiehlt sich, nur den Teil der verdünnten Lösung durch ein gutes „quantitatives" Filtrierpapier zu filtrieren, welcher direkt zur Titration nötig ist.

---

[1]) Siehe S. 337 die vereinbarte gewichtsanalytische Methode, unter § 7: Entgerbung.

[2]) Natürlich nur, wenn zu 100 ccm Flüssigkeit 20 g Verdünnungswasser mit dem Hautpulver hinzugekommen sind.

[3]) Bezugsquelle: Deutsche Versuchsanstalt für Lederindustrie, Freiberg i. Sa.

[4]) Collegium **1907**, S. 105.

Der systematische Gang der Arbeit wird so vorgenommen, daß die zu prüfenden Brühen zuerst am Morgen ins Laboratorium gebracht und dort hinlänglich verdünnt werden. 100 ccm von jeder der verdünnten Brühen kommen in je eine Schüttelflasche mit dem erforderlichen chromierten Hautpulver und Kaolin, worauf man mit der Hand schüttelt, bis sie gut gemischt sind. Gleichzeitig wird ein anderer Teil von jeder der verdünnten Brühen filtriert, wobei man die ersten, trüben Anteile des Filtrats weggießt. Dann läßt der Analytiker die Flaschen mit der Maschine schütteln und bringt ihren Inhalt zur Filtration, während er mit dem Titrieren der verdünnten Flüssigkeiten fortfährt.

Hierbei muß zuerst die verdünnte Permanganatlösung frisch bereitet werden, indem man 100 ccm der 5 g in 1 L. enthaltenden Lösung auf 1 L. verdünnt, und zwar so, daß man genügend umschüttelt, um gleichmäßiger Mischung ganz sicher zu sein. Dann werden erst a) zweimal je 25 ccm Indiglösung allein titriert und hierauf b) die Titrationen wiederholt mit je 5 ccm der frisch bereiteten Gallussäurelösung (0,1 zu 100 g). Die Summe der Differenzen zwischen a) und b) ergibt den Permanganatwert von 0,01 g Gallussäure, welcher bei demselben Analytiker und sorgfältigem Arbeiten praktisch von einem Tag zum andern konstant bleibt und vielleicht nicht jeden Tag wiederholt werden muß. In entsprechender Weise führt man nun die Titration von je 5 ccm der verdünnten Brühen und dann die von je 5 ccm der entsprechenden entgerbten Portionen aus, wobei die Titrationen immer doppelt ausgeführt werden, um möglichen Irrtum auszuschließen, und die Summe der zwei Resultate genommen wird. Zieht man nun das Resultat für die entgerbte Flüssigkeit ab von dem für die ursprüngliche verdünnte Brühe, so heben sich beiderseits die für Indigo gebrauchten ccm Permanganat, und man erhält den Permanganatwert des Gerbstoffs von 10 ccm (verdünnter) Brühe. Es verhält sich dann: Permanganat, verbraucht durch Gallussäure, zu Permanganat, verbraucht durch die Brühe, wie 1 g Gallussäure im Liter zu Gramm Gerbstoff in 1 L. der Brühe, als Gallussäure berechnet. Setzt man statt „1 g im Liter" das Gewicht des vorliegenden Gerbstoffs, welches 1 g Gallussäure entspricht, so erhält man direkt den Gehalt der verdünnten Brühe an Gerbstoff in Gramm pro Liter; daraus ergibt sich durch Multiplikation mit dem Verdünnungsverhältnis der Gehalt der ursprünglichen Brühe. Setzt man 1,34 statt 1, so bekommt man direkt den Gehalt, auf Galläpfeltannin berechnet. Aus etwa 30 Analysen von sämtlichen gewöhnlichen Gerbmaterialien ergibt sich im Durchschnitt: Gallussäureprozente zu Gewichtsprozente wie 1 : 1,76. Folgende Tabelle enthält Durchschnittszahlen aus mehreren Analysen für die wichtigsten Gerbmaterialien.

Die Zahlen der zweiten Reihe sind die Reziproken der ersten, also jedesmal B = 1 : A (sehr annähernd).

Wünscht man sich eine experimentelle Übersicht über die Brühen einer bestimmten Gerberei oder für ein bestimmtes Gerbmaterial zu verschaffen, so kann man dies dadurch erreichen, daß man die Titration nach Löwenthal mit einer Gewichtsanalyse nach der vereinbarten

A. Gerbstoffwert, entsprechend 1 g Gallussäure		B. Gallussäurewert von 1 g des betr. Gerbstoffs
Kastanienholz und Extrakt daraus .	1,65	0,604
Eichenholz ,, ,, ,, .	1,89	0,527
Myrobalanen ,, ,, ,, .	1,73	0,577
Mimosenextrakt, Quebracho und Quebrachoextrakt, Durchschnitt . . .	1,69	0,592
Lärchenrinde	1,96	0,509
Hemlockrinde	1,97	0,501
Hemlockextrakt	2,28	0,437
Fichtenrinde [1]	2,53	0,395
Mittel aus vorstehenden vier Nadelholzgerbstoffen	2,18	0,460
Valoneaextrakt	1,80	0,553
Valonea	1,58	0,632
Sumach	1,53	0,650
,, ...	1,47	0,680
Eichenrinde	1,71	0,583
Mimosenrinde	1,88	0,529
Mangrovenrinde	1,46	0,682
Würfel-Gambier	1,78	0,559
Galläpfeltannin	1,34	0,742
Sulfitcellulosen-Ablauge, fälschlich ,,Fichtenholzextrakt" genannt I	7,75	0,129
II	11,11	0,090
III	7,3	0,137
Durchschnitt von I—III	**8,72**	**0,119**

Methode (s. später) verbindet, indem man die vorliegenden, das Gesamtlösliche" und den ,,Nichtgerbstoff" enthaltenden Brühen zur Titration verwendet. Der gewichtsanalytisch gefundene Gehalt an Gramm pro Liter, dividiert durch den Gallussäurewert nach Löwenthal, gibt dann den gesuchten Faktor, d. h. das Gewicht des Gerbstoffs, welches 1 g Gallussäure entspricht.

Die Anwendung der Löwenthalschen Methode auf Brühen hat vor der Gewichtsanalyse nicht nur den Vorzug größerer Schnelligkeit, sondern wahrscheinlich auch den größerer Genauigkeit bei schwachen Brühen, da sie keine bestimmte Konzentration erfordert. Die von Procter und Hirst gegebenen Belegzahlen zeigen sehr gute Übereinstimmung. — Vorzüglich eignet sich diese Methode auch zur Untersuchung ,,ausgebrauchter" Gerbmaterialien, da ganz schwache Brühen ebenso genau als starke analysiert werden können, nur daß man dann 10 oder nötigenfalls noch mehr ccm zu jeder Titration nimmt. Zur vollständigen Erschöpfung der Gerbmaterialien kann man also genügend Wasser anwenden.

Die Gallussäurewerte der verschiedenen Gerbstoffe sind Kennzeichen, welche man, wie die Jodzahlen und Verseifungszahlen der Fette,

[1]) Fichtenrindengerbstoff gibt sehr verschiedene Werte; vgl. A. I., Schluß.

als Unterscheidungsmerkmale verwerten kann. Ein „Eichenholzextrakt" z. B. mit einem Gallussäurewert über 0,6 wird wahrscheinlich in Wirklichkeit Kastanienholzextrakt sein. Vor allem aber ist der extrem niedrige Gallussäurewert der (konzentrierten) Sulfitcellulose-Ablaugen augenfällig.

III. Die aräometrische (Spindel-) Methode.

Eine höchst einfache Methode, nur zur annähernden Bewertung von Gerbmaterialien, die für den Praktiker meist reichlich genügt, hat v. Schroeder angegeben. Eine gewogene Menge (für jede Art Gerbmaterial vorgeschrieben, 50 g, 100 g usw.) des zu untersuchenden, bis zu einem bestimmten Feinheitsgrade zerkleinerten Materials wird mit 1 L. kaltem Wasser in einem weitmündigen, fest zu verschließenden Pulverglase 24 Stunden digeriert. Man filtriert und bestimmt das spezifische Gewicht durch eine Baumèspindel von sehr feiner Teilung. Die Resultate, welche man unter gehöriger Berücksichtigung der Temperatur erhält, sind über Erwarten befriedigend. Für jedes Gerbmaterial sind besondere Tabellen zur Bestimmung des Gerbstoffgehaltes aus den Hundertstel-Baumégraden gegeben worden [1]); bezüglich der Einzelheiten verweise ich auf die Originalabhandlungen:

Einfache Methode zur Bewertung von Eichenrinde: Deutsche Gerber-Zeitung **1889**, Nr. 70, 72; Fichtenrinde: ebenda, 97, 98; Mimosenrinde: 103, 104; Valonea: **1890**, Nr. 46, 47; Myrobalanen: 49, 50; Sumach: 52, 53; Dividivi: 58, 59; Algarobilla: 64. Weidenrinden: Collegium **1909**, S. 22 (W. Appelius und F. Merkel). Korrektion der Ablesungen nach der Temperatur: Nr. 96.

Die zwei dazu nötigen Aräometer (von 0—2 bzw. bis 5° Bé) können z. B. von Fr. Hugershoff, Leipzig, bezogen werden.

IV. Anhang

1. Feuchtigkeitsbestimmung. 2—3 g Gerbmaterial trocknet man bei 100—110° bis zum konstanten Gewicht und berechnet aus dem Gewichtsverlust den Feuchtigkeitsgehalt in Prozenten.

Da die Gerbmaterialien im allgemeinen einen nach Jahreszeit, Luftfeuchtigkeit usw. wechselnden Wassergehalt zeigen, so gehört die Feuchtigkeitsbestimmung notwendig zur Analyse eines Gerbmaterials. Um die Resultate zweier Analytiker, gefunden für dasselbe Material, vergleichen zu können, muß man die für Gerbstoff gefundenen Zahlen auf den gleichen Feuchtigkeitsgehalt umrechnen. Die Angabe des Prozentgehaltes an Gerbstoff, berechnet auf 100 Teile wasserfreier Substanz (Trockensubstanz), hat oft wenig Wert für die Technik. Manche rechnen

---

[1]) Gerberei-Chemie. Sammlung von Aufsätzen von Prof. v. Schroeder, 1898 herausgeg., S. 259, 300 ff. Die „Spindelmethode" ist auch besonders erschienen unter dem Titel: Einfache Methode zur Bewertung der Gerbmaterialien. Praktische Anleitung für Gerber usw.

die für Gerbstoff gefundenen Prozentzahlen um auf einen „durchschnittlichen Wassergehalt". Nach Versuchen von v. Schroeder[1]) beträgt dieser für Sumach 12 %, Eichenlohe 13 %, für Fichtenrinde, Mimosenrinde, Valonea und Quebrachoholz 14,5, Algarobilla, Dividivi 13,5, Rove 15, Knoppern 16,5 % usw.

So bequem diese umgerechneten Zahlen häufig für den Gerber sind, so muß doch immer festgehalten werden, daß sie nur Näherungswerte sein können. Schon innerhalb Deutschlands schwanken die Feuchtigkeitsgehalte je nach der Luftfeuchtigkeit usw. recht bedeutend; in anderen, namentlich heißen Ländern können obige Zahlen noch weniger Geltung beanspruchen. Der Chemiker gibt am besten nur die tatsächlich gefundenen Zahlen für Feuchtigkeitsgehalt usw. an.

2. Bestimmung der zuckerähnlichen Stoffe.

Man fällt aus den zu untersuchenden, wie gewöhnlich durch Extraktion oder direkte Lösung erhaltenen gerbstoffhaltigen Flüssigkeiten den Gerbstoff durch essigsaures Blei, entbleit mit schwefelsaurem Kalium oder Natrium und bestimmt im Fitrate die zuckerähnlichen Stoffe (als Traubenzucker zu berechnen) nach Allihn oder Soxhlet (S. 189).

B. Neuestes vereinbartes, gewichtsanalytisches Verfahren der Gerbstoffbestimmung, nach den Beschlüssen der Konferenzen des „Internationalen Vereins der Lederindustrie-Chemiker"

(erste in London 1897, neunte in Brüssel 1908, zehnte in Paris 1910).

Anm. Diese Angaben mußten zum großen Teile wörtlich den Berichten über die Gerbstoffchemiker-Konferenzen entnommen werden. Zusätze sind nur da gemacht worden, wo dies zum Verständnisse unerläßlich erschien.

I. Noch gültige Beschlüsse früherer Konferenzen.

1. Probenahme vom ganzen Warenposten.

Bei flüssigen Extrakten müssen mindestens 5 % der Fässer so ausgewählt werden, daß deren laufende Nummern möglichst weit auseinander liegen. Von diesen nimmt man die 2 obersten Reifen und den Deckel ab; dann ist mit einem geeigneten Rührer (zweckmäßig ist eine kräftige hölzerne Stange, die an ihrem Ende eine kreisförmige, durchlöcherte Scheibe trägt) der Inhalt gründlich zu mischen und besonders Rücksicht darauf zu nehmen, daß auch aller den Böden und

[1]) Deutsche Gerber-Ztg. 1888, Nr. 61: Gerberei-Chemie, S. 46.

Seiten anhängende Absatz gleichmäßig daruntergerührt wird. Alle Muster müssen in Gegenwart einer verantwortlichen Person gezogen werden.

Bei **Gambier und dickteigförmigen Extrakten** wird die Probe von nicht weniger als 5 % der Blöcke gezogen, und zwar in der Weise, daß aus jedem Blocke, an 7 Stellen desselben mit einem röhrenförmigen Instrumente, das den Block in seiner ganzen Dicke durchdringen soll, Muster entnommen werden. Ein solches Instrument aus Messing, ganz wie ein Korkbohrer gestaltet, jedoch etwa 36 cm lang und mit ca. 3 cm im Durchmesser haltendem Rohr, ist von Fr. Kathreiner angegeben worden: durch Kolben oder Stößel aus massivem Messing oder Holz stößt man die im Rohr dieses Probeziehers befindliche Masse heraus, welche als Probe genommen ist [1]).

Feste Extrakte, ebenfalls von 5 % des Warenpostens und in genügender Menge (um ein brauchbares Durchschnittsmuster zu geben) von dessen äußeren und inneren Teilen genommen, sollen klein geschlagen werden.

In letzteren beiden Fällen sind die Muster rasch zu mischen und sofort in eine luftdichte Büchse zu verschließen, zu siegeln und mit Aufschrift zu versehen.

Von **Valonea, Algarobilla** und **allen übrigen Gerbmaterialien**, welche Staub oder Fasern enthalten, sollen die Muster gezogen werden, indem man zum wenigsten von 5 % der Säcke deren Inhalt auf einem glatten, sauberen Boden in Lagen (Schichten) übereinander ausbreitet. Aus diesem Haufen werden nun, senkrecht zu dessen Oberfläche und bis zum Boden greifend, an mehreren Stellen Muster entnommen und diese gut gemischt. Wo dies nicht geschehen kann, muß das Muster aus der Mitte einer genügenden Anzahl von Säcken genommen werden. Während es sich empfiehlt, Valonea und die meisten übrigen Materialien dem Chemiker gemahlen zu übersenden, ist es jedoch vorzuziehen, daß Dividivi und Algarobilla ungemahlen seien.

Bei Rinde, die ungeschnitten ist, und bei anderen Gerbmaterialien in Bündeln werden von mindestens 3 % derselben aus deren Mitte kurze Abschnitte entnommen, mit einer Säge oder scharfem Beile. Gute Mischung und Verpackung ist auch hier selbstverständlich.

Muster, welche mehr als einem Chemiker zur Beurteilung vorgelegt werden sollen, müssen als einziges Muster gezogen, gut gemischt und in die erforderliche Anzahl von Anteilen (nicht weniger als drei) zerlegt werden, welche sofort passend zu verpacken, zu versiegeln und mit Aufschrift zu versehen sind.

2. Vorbereitung der Proben für die Analyse.

Flüssige Extrakte müssen unmittelbar vor dem Auswägen (welches raschestens geschehen soll, um Verlust von Feuchtigkeit zu vermeiden)

---

[1]) Abbildung und genaue Beschreibung siehe H. R. Procter and J. G. Parker, International Association of Leather Trades Chemists. First Conference. London 1897, S. 122.

nochmals flink und gründlich gemischt werden. Besonders achte man darauf, daß der Satz, welcher in vielen Fällen auf dem Boden der Musterflaschen sich befindet, gleichmäßig aufgerührt wird. Nach Päßler (Collegium 1904, S. 83) verfährt man folgendermaßen, um die während des Auswägens auf einer feinen Wage entstehenden Feuchtigkeitsverluste zu vermeiden. Ein verschließbares Wägegläschen bzw. Becherglas wird auf feiner Wage genau ausgewogen, sodann auf einer gewöhnlichen Wage austariert, welche bis auf 0,1 g genau wiegt. Alsdann setzt man das der abzuwägenden Extraktmenge entsprechende Gewicht auf die Wagschale und bringt rasch diese Extraktmenge in das Gläschen. Man verschließt dasselbe und wägt es dann nochmals auf der feinen Wage. Ich kann aus eigener Erfahrung dieses scheinbar umständliche Verfahren als gut bezeichnen. Dicke Extrakte, welche sonst nicht gemischt werden können, mögen auf 50° C erwärmt und gerührt werden, sind aber hierauf rasch abzukühlen, ehe sie gewogen werden. Daß diese Behandlung vorgenommen sei, ist in dem analytischen Berichte ausdrücklich anzugeben.

Feste Extrakte sollen gröblich gepulvert und gut gemischt werden.

Teigige Extrakte werden rasch in einer Reibschale gemischt, und die erforderliche Menge wird so rasch als möglich ausgewogen, um Feuchtigkeitsverlust zu vermeiden.

Wenn Extrakte **teilweise trocken und teilweise feucht sind**, so daß keines der oben genannten Verfahren angewandt werden kann, soll das ganze Muster gewogen und bei gewöhnlicher Temperatur so weit getrocknet werden, daß es gepulvert werden kann. Hierauf wird es wieder gewogen und der Gewichtsverlust als Feuchtigkeit in Rechnung gebracht.

In Fällen, wie bei Gambier, wo es nicht möglich ist, durch Mahlung oder andere mechanische Mittel die Bestandteile des Musters gründlich zu mischen, ist es erlaubt, das Ganze oder einen großen Teil desselben in einer kleinen Menge heißen Wassers zu lösen und, unmittelbar nach gründlichem Durchmischen, einen Anteil der starken Lösung zur Analyse auszuwägen.

Von Rinden und anderen festen Gerbmaterialien soll das ganze Muster oder nicht weniger als 250 g in einer Mühle so fein gemahlen werden, daß es durch ein Sieb geht, das 4 Drähte auf den Zentimeter, also 16 Löcher im Quadratzentimeter hat. Wenn Materialien, wie manche Rinden und Dividivi, faserige Anteile enthalten, die nicht so fein gemahlen werden können, soll das gemahlene Muster gesiebt werden; nun wägt man den durch das Sieb gegangenen und den auf dem Sieb gebliebenen Anteil jeden für sich und vereinigt dann für die Analyse die entsprechenden Gewichtsmengen der beiden Anteile.

3. Herstellung des Auszuges.

Die Stärke der Gerbstofflösung soll so bemessen sein, daß 100 ccm derselben 0,35 bis 0,45 g gerbende Substanzen enthalten.

Die Menge der einzuwägenden Extrakte soll eine bestimmte sein, damit, falls verschiedene Chemiker dasselbe Material zu analysieren haben, mit Lösungen von gleicher Konzentration gearbeitet wird, und infolgedessen die nicht zu vermeidenden Fehlerquellen die gleichen sind. Daher sollen im allgemeinen

bei festen Extrakten Mengen innerhalb der Grenzen von	5—7 g
bei teigförmigen von über 1,2 spez. Gew.	9—12 g
bei flüssigen von mehr als 1,15 spez. Gew.	12—18 g
bei flüssigen von unter 1,15 spez. Gew.	18—20 g

eingewogen werden. Oberste Regel muß jedoch sein, daß der Gehalt von 100 ccm der zu analysierenden Gerbstofflösung (Extraktlösung usw.) 0,35—0,45 g gerbende Stoffe betrage.

Für Rinden und andere rohe vegetabilische Gerbmaterialien sind von Päßler (zur Erzielung der eben angegebenen Konzentration) folgende Zahlen vorgeschlagen worden: Für Algarobilla 9 g, Canaigre 18, Dividivi 9, Eichenlohe 36, Eichenholz 50, Fichtenlohe 32, Garouille 16, Hemlockrinde 32, Kastanienholz 45, Knoppern 12, Mimosa 12, Mangrovenrinde 10, Myrobalanen 12, Quebracho 22, Rove und die übrigen Gallen im allgemeinen 12, Sumach 16, Valonea 14 (Trillo 10), Weidenlohe 36, gebrauchte Materialien 50 g.

Auflösung von Extrakten.

Eine genügende Menge soll in einer bedeckten Schale oder in einem bedeckten Becherglas abgewogen und von da aus nach und nach mit einem Liter kochendem Wasser in einen Literkolben übergespült werden. Dann füllt man den Literkolben bis zur Marke mit heißem Wasser auf; hat sich noch nicht alles gelöst, so setzt man den Literkolben noch einige Minuten auf das kochende Wasserbad. Nachdem man gut umgeschüttelt hat, bringt man die Flasche unter laufendes kaltes Wasser oder kühlt anderweitig rasch auf 17,5° C herunter (aber nicht noch weiter!), füllt bis zur Marke auf, mischt gründlich und schreitet sofort zur Filtration, die unter allen Umständen erfolgen muß und solange fortgesetzt werden muß, bis das Filtrat absolut klar ist.

Die Filtration darf durch Schleicher und Schülls Filtrierpapier Nr. 605 ertrahart [1]) erfolgen. Die Berkefeld-Filtrierkerze wurde zuerst von Dr. Parker und Payne für die Gerbstoffanalyse eingeführt.

Während Papierfilter merkliche Mengen Gerbstoff aus wäßriger Lösung aufnehmen, tut dies die Berkefeld-Filtrierkerze nicht. Sie kann in verschiedenen Größen (z. B. Länge 6, Durchmesser $1\frac{1}{2}$ cm und 10 : ca. 3 cm) gekauft werden. Um sie von Eisenverbindungen und anderen Verunreinigungen zu befreien, welche die Gerbstofflösung verändern würden, kocht man die Kerze mit reiner 10 proz. Chlorwasserstoffsäure, wäscht sehr gut erst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser aus und

[1]) Durchmesser 17 cm

trocknet schließlich. — Die Filterkerzen sind zylindrisch, am einen Ende gewölbt und geschlossen, am andern Ende offen, mit einer tiefen Höhlung versehen (inwendig hohl). Nachdem sie gereinigt und getrocknet sind, wird mittels Schellacks an das offene Ende ein Glasrohr von geeigneter Größe befestigt, welches man wenige Millimeter in die Höhlung ragen läßt; dieses Glasrohr steckt man durch einen Trichter, indem zwischen beiden ein dicht schließender Gummistopfen (vgl. Fig. 23) angebracht wird. Den mit der reinen Kerze beschickten Trichter bringt man nun auf eine Filtrierflasche, welche durch Gummischlauch mit einer Wasserluftpumpe in Verbindung gesetzt wird. Nun kann man die Lösung filtrieren: man gießt sie in den Trichter und evakuiert stark (bis auf 40 mm), worauf man den Gummischlauch durch einen Quetschhahn gänzlich abschließt und von der Luftpumpe abnimmt. Daß die Gummiverschlüsse gut schließen müssen, ist selbstverständlich. In etwa einer Viertelstunde filtrieren 3/4 oder doch die Hälfte des zur Analyse be-

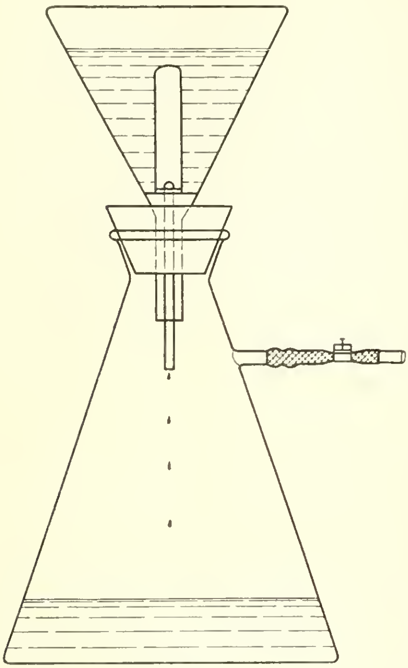


Fig. 23.

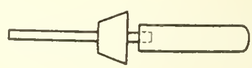


Fig. 24.

stimmten Liters Lösung. Die ersten 250—300 ccm werden verworfen, dann filtriert man etwa 500 ccm und entnimmt diesen die abzumessenden Quantitäten für die Analyse. Da das Vakuum während des Filtrierens immer abnimmt, so ist der Verlust durch Verdunstung geringer als bei dem früheren Verfahren. Man kann den Trichter mit einer Glasplatte bedecken, um auch hierdurch den „Verlust durch Verdunstung" möglichst einzuschränken. — Dicke Lösungen von Quebrachoextrakt filtrieren häufig bald langsam, doch kann man dadurch die Geschwindigkeit wieder erhöhen, daß man mit einer steifen Bürste (Zahnbürste), die man vorher mit einer besonderen Portion der Flüssigkeit gewaschen hat, die Kerze abbürstet (Parker und Payne, Collegium 1904. 120). Nach beendigter Filtration reinigt man die Kerze, indem man sie aus dem Trichter nimmt und mit einer steifen Bürste (s. o.) unter dem geöffneten Hahne der Wasserleitung gründlich abbürstet. Man setzt sie dann wieder

in einen Trichter und saugt mindestens 1 L. destilliertes Wasser hindurch; dann ist die Kerze wieder gebrauchsfertig. Neuerdings nimmt man die Kerze 11 cm lang, 3 cm breit und befestigt sie mittels Gummibandes in einer trichterförmigen Erweiterung des Abflußrohres (Collegium Nr. 144).

Ausziehen fester Gerbmaterialien (Rinden usw.).

Von diesen wird so viel abgewogen, daß eine Lösung von vorgeschriebener Stärke entsteht (s. o., 0,35—0,45 gerbende Substanzen in 100 ccm). Nicht weniger als 500 ccm des Auszuges sollen hergestellt werden bei einer Temperatur, die 50° C nicht übersteigt, worauf dann dieselbe rasch auf 100° erhöht wird. Man setzt das Ausziehen so lange, nicht unter 3 Stunden, fort, bis das Durchgelaufene 1 L. beträgt.

Der Kochsche Extraktionsapparat („Flaschenextraktor", s. S. 320) darf verwendet werden; der Meßkolben, in welchen bei diesem die Lösung abfließt, darf aber während der Extraktion nicht gekühlt werden.

Ähnlich dem Kochschen Extraktionsapparate ist der „Heberextraktor", zur Anwendung der sog. „Becherglasmethode", beschrieben von Procter [1]), welche von den englischen Chemikern vielfach bevorzugt wird. Das zu extrahierende Material wird in einem offenen Becherglase von fast ½ L. (16 Unzen) Inhalt in ein Wasserbad gestellt. Dicht über dem Boden dieses Glases befindet sich ein Glockentrichter, der an seinem breiten Ende mit Seidengaze überbunden ist. Derselbe wird umgeben von einer ca. 2 cm hohen Schicht extrahierten Seesandes, über diesem liegt das Gerbmaterial.

Das lange Rohr des Trichters ist zweimal rechtwinklig gebogen und bildet so einen Heber, dessen langes äußeres Ende noch durch ein Glasrohr verlängert wird. Man befestigt dieses mittels eines kurzen Kautschukschlauches, an welchem sich ein Schraubenquetschhahn befindet, um den Abfluß damit regulieren zu können. Das Gerbmaterial überschichtet man mit kaltem Wasser und läßt dies über Nacht oder doch einige Stunden einziehen. Dann erhitzt man das Wasserbad und setzt den Heber in Tätigkeit, indem man vorsichtig ansaugt. Etwa 500 ccm sollen ablaufen, ehe die Temperatur 50° übersteigt [2]); dann erhöht man diese rasch auf 100°. Man fährt mit der Extraktion fort,

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1892, 331; Bericht über die Verhandlungen der Londoner Gerbstoffchemiker-Konferenz, S. 75 ff. (englisch).

[2]) Extrahiert man von Anfang an mit Wasser von 100°, so erhält man nicht das Maximum des Gerbstoffs in Lösung; teils wird von diesem etwas zerstört, teils und noch mehr wird Gerbstoff fixiert bzw. absorbiert, wenn er in Berührung mit dem zu extrahierenden Material gekocht wird (Fiebing, Palmer und Hughes, Parker und Procter). Bei Untersuchungen von gebrauchten Gerbmaterialien soll es in solchen Fällen, wo es unmöglich erscheint, bei Einhaltung der vom Internationalen Verein der Lederindustrie-Chemiker für die Extraktion aufgestellten Regeln eine Lösung von der vorgeschriebenen Konzentration zu erhalten, erlaubt sein, die Lösung vor der Filtration durch Kochen bei Luftabschluß (in einer Flasche mit einem im Halse befindlichen Trichter) bis zur erforderlichen Stärke zu konzentrieren.

bis die ablaufende Flüssigkeit 1 L. beträgt; die ganze Prozedur dauert wenigstens 3 Stunden.

Wird in besonderen Fällen die Extraktion mit Kochs oder Procters Apparat noch länger (als 3 Stunden) fortgesetzt, so soll der zweite Auszug für sich allein untersucht und das Ergebnis im Analysenbericht als schwer lösliche Substanzen besonders aufgeführt werden.

Anmerkung: Der Analysenbericht muß angeben:

1. Von der Haut aufgenommene gerbende Substanzen.
2. Lösliche Nichtgerbstoffe.
3. Unlösliches.
4. Feuchtigkeit.

(Die Resultate etwaiger anderer gemachter Bestimmungen sollen getrennt von obigen Angaben, als besonderer Anhang, mitgeteilt werden. Als ,,kaltlöslich" dürfen nur solche Extrakte bezeichnet werden, die nicht mehr als 2 Proz. Unlösliches enthalten.)

II. Neueste Beschlüsse der Internationalen Konferenzen zu Brüssel (1908) und Paris (1910).

Die Konferenz in Brüssel (1908) hat entschieden, daß jede beliebige Arbeitsweise, die den ,,allgemeinen Vorschriften", § 1—4, entspricht, als den Vorschlägen der Internationalen Kommission für die Gerbstoffanalyse entsprechend anzusehen ist, daß jedoch im übrigen die Mitglieder des I. V. L. I. C. (Internationalen Vereins der Lederindustrie-Chemiker) sich genau an die in den §§ 5—8 enthaltenen näheren Anweisungen zu halten haben.

Allgemeine Vorschriften [1]).

§ 1. Die Lösung für die Analyse soll zwischen 3,5 und 4,5 g gerbende Substanz im Liter gelöst enthalten. Feste Materialien müssen so extrahiert werden, daß die Hauptmenge des Gerbstoffes bei einer 50° C nicht übersteigenden Temperatur ausgezogen wird. Wird der Teas-Extraktor benutzt, so muß der erste Anteil des Auszuges so schnell wie möglich dem Einfluß der Hitze entzogen werden.

§ 2. Das Gesamtlösliche soll durch Abdampfen einer gemessenen Menge der Lösung bestimmt werden, die vorher so lange filtriert worden ist, daß sie sowohl im auffallenden als auch im durchfallenden Lichte optisch klar erscheint. Dies ist erreicht, wenn ein leuchtender Gegenstand, wie der Faden einer elektrischen Glühlampe durch eine wenigstens 5 cm dicke Schicht deutlich sichtbar ist, und eine in einem Becherglase befindliche 1 cm hohe Schicht der Lösung bei gutem Licht gegen schwarzes Glas oder schwarzes Glanzpapier von obenher betrachtet dunkel und nicht opalisierend erscheint. Jedes Filtrationsverfahren ist zulässig; wenn jedoch dieses Verfahren einen merklichen Verlust an Gerbstoff verursacht,

[1]) Wörtlich abgedruckt aus dem ,,Collegium".

so muß eine Korrektion ermittelt und, wie in § 6 beschrieben, angewendet werden.

Die Filtration soll bei einer Temperatur zwischen 15 und 20° C stattfinden. Das Eindampfen zur Trockne soll zwischen 98,5° C und 100° C in niedrigen Schalen mit flachem Boden stattfinden, die nachher bis zu konstantem Gewicht bei derselben Temperatur getrocknet und vor dem Wiegen nicht weniger als 20 Minuten in luftdicht schließenden Exsikkatoren über trockenem Chlorcalcium abgekühlt werden müssen.

§ 3. Der Gesamt-Trockenrückstand soll durch Trocknen einer gewogenen Menge des Materials bestimmt werden oder eines gemessenen Anteils der gleichmäßig trüben Lösung bei einer Temperatur zwischen 98,5° C und 100° C in niedrigen Schalen mit flachem Boden, die nachher bis zu konstantem Gewicht bei derselben Temperatur getrocknet und vor dem Wiegen nicht weniger als 20 Minuten lang in luftdicht schließenden Exsikkatoren über trockenem Chlorcalcium abgekühlt werden müssen.

„Feuchtigkeit" ist die Differenz von 100 und dem in Prozenten ausgedrückten Anteil des Gesamt-Trockenrückstandes, und „Unlösliches" die Differenz von „Gesamt-Trockenrückstand" und „Löslichem".

§ 4. „Nicht-Gerbstoffe". Die Lösung soll durch Schütteln mit chromiertem Hautpulver entgerbt werden, bis in der klaren Lösung durch Kochsalz-Gelatinelösung keine Trübung oder Opaleszenz mehr erzeugt werden kann. Das chromierte Hautpulver soll in einer Menge von 6 bis 6,5 g trockener Haut auf 100 ccm der Gerbstofflösung auf einmal zugesetzt werden. Es soll in 100 Teilen nicht weniger als 0,2 und nicht mehr als 1 Teil Chrom auf das Trockengewicht bezogen enthalten und soll so ausgewaschen sein, daß bei einem blinden Versuch mit destilliertem Wasser nicht mehr als 5 mg Trockenrückstand beim Verdampfen von 100 ccm verbleiben. Das in dem Pulver enthaltene gesamte Wasser muß bestimmt und als Verdünnungswasser in Rechnung gezogen werden [1]).

Die folgenden Paragraphen bilden die offizielle Methode des I. V. L. I. C., an welche alle Mitglieder desselben strengstens gebunden sind.

§ 5. Bereitung des Auszuges. Es soll so viel Material angewendet werden, daß die Lösung möglichst 4 g Gerbstoff im Liter enthält; jedenfalls nicht weniger als 3,5 und nicht mehr als 4,5 g. Flüssige Extrakte sind in einer Schale oder einem Becherglase abzuwiegen und in einem Literkolben mit siedendem destillierten Wasser zu spülen, mit siedendem destillierten Wasser zur Marke aufzufüllen, gut zu mischen und schnell auf 17,5° C abzukühlen, worauf genau auf die Marke eingestellt, wieder gut gemischt und sofort filtriert wird. Sumach- und Myrobalanenextrakte sollen bei einer niederen Temperatur gelöst sein.

---

[1]) Wer diese §§ 1—4 befolgt, wird in sehr naher Übereinstimmung mit der Methode des I. V. L. I. C. stehen. Ein Grund für diese „allgemeinen Vorschriften" ist die Absicht, die amerikanische Methode im allgemeinen in Einklang mit den Vorschriften des I. V. L. I. C. zu bringen (Procter).

Feste Extrakte sollen in einem Becherglase durch Umrühren mit nach und nach zuzusetzenden kleineren Mengen Wasser gelöst werden, wobei man das Ungelöste sich absetzen läßt, die gelösten Anteile in einem Literkolben dekantiert und die ungelösten mit weiteren Mengen siedenden Wassers behandelt. Nachdem alles Lösbare ausgezogen ist, ist die Lösung wie die eines flüssigen Extraktes zu behandeln. Feste Gerbmaterialien sind vorher so fein zu mahlen, daß sie durch ein Sieb von 16 Maschen pro Quadratzentimeter gehen, und dann in einem Kochschen (S. 320) oder Procterschen (S. 333) Extraktionsapparat mit 500 ccm Wasser bei einer unter 50° C liegenden Temperatur auszuziehen. Dann wird die Extraktion mit siedendem Wasser fortgesetzt, bis das Filtrat 1 L. beträgt. Es empfiehlt sich, das Material erst einige Stunden aufweichen zu lassen, ehe man die Perkolation beginnt, die nicht unter drei Stunden dauern darf, so daß der Gerbstoff möglichst vollkommen in Lösung gebracht wird. Etwa in dem Material zurückbleibende lösliche Stoffe sind zu vernachlässigen oder besonders als „schwer lösliche" Stoffe aufzuführen.

Das Volumen der in dem Kolben befindlichen Flüssigkeit muß nach dem Abkühlen auf 17,5° genau auf 1 L. gebracht werden.

§ 6. Filtration. Der Auszug ist in allen Fällen und zwar so lange zu filtrieren, bis er, sowohl im auffallenden, als auch im durchfallenden Lichte optisch klar ist (s. § 2). Für die Berkefeld-Filterkerze oder für Filtrierpapier Schleicher & Schüll 590 ist für die Absorption keine Korrektur nötig, wenn eine genügende Menge (250—300 ccm) verworfen wird, ehe man die zum Abdampfen nötige Menge abmißt; die Lösung kann wiederholt durchgegossen werden, um ein klares Filtrat zu erhalten. Wenn andere Filtrationsmethoden angewendet werden, so muß die notwendige Durchschnittskorrektur auf folgende Weise bestimmt werden. Ungefähr 500 ccm von derselben oder einer ähnlichen Gerbstofflösung werden vollkommen klar filtriert und nach gründlichem Mischen 50 ccm davon abgedampft, um das Gesamtlösliche „Nr. 1" zu bestimmen.

Ein anderer Teil wird nun nach genau der gleichen Methode, für die die Korrektur ermittelt werden soll, filtriert (wobei die Kontaktzeit und die verworfene Menge möglichst gleichmäßig einzuhalten sind). 50 ccm des Filtrates werden eingedampft, um das Gesamtlösliche „Nr. 2" zu bestimmen. Die Differenz zwischen Nr. 1 und Nr. 2 ist die gesuchte Korrektur, die zu dem Gewichte des nach der Analyse gefundenen Gesamtlöslichen addiert werden muß. — Ein anderes Verfahren, die Korrektur zu bestimmen, das ebenso genau und oft bequemer ist, besteht darin, daß ein Teil der Gerbstofflösung durch die Berkefeldkerze filtriert wird, bis sie optisch klar ist, was gewöhnlich durch Verwerfen von 300 bis 400 ccm und wiederholtes Filtrieren erreicht wird; gleichzeitig werden 50 ccm des nach der Filtrationsmethode, für die man die Korrektur bestimmen will, erhaltenen klaren Filtrates abgedampft; die Differenz zwischen den Gewichten der Rückstände ist die gesuchte Korrektur.

(Anmerkung: Zur Ermittlung einer Durchschnitts-Korrektur sind wenigstens 5 Bestimmungen auszuführen. Man wird finden, daß diese Kor-

rektur für alle Materialien annähernd konstant ist und bei Verwendung von Filtrierpapier Schleicher & Schüll 605 unter Verwerfung von 150 ccm etwa 5 mg, und wenn außerdem 2 g Kaolin verwendet werden, 7½ mg für 50 ccm beträgt. Der Kaolin muß vorher mit 75 ccm derselben Brühe sorgfältig ausgewaschen werden, indem man ihn 15 Minuten stehen läßt und dann abgießt. Papier 605 hat ein besonderes Absorptionsvermögen einem gelben Farbstoff gegenüber, der oft in geschwefelten Extrakten enthalten ist.)

§ 7. Entgerbung. Das zur Verwendung kommende Hautpulver soll von fasriger Beschaffenheit und gründlich, am besten mit Salzsäure, entkalkt sein. Es soll nicht mehr als 5 ccm und nicht weniger als 2,5 ccm $^1/_{10}$ N.-NaOH oder -KOH zur dauernden Rosafärbung mit Phenolphtalein erfordern bei Verwendung von 6,5 g des trockenen, in Wasser suspendierten Pulvers. Wenn der Säuregehalt nicht innerhalb dieser Grenzen liegt, so muß er korrigiert werden durch Einweichen des Pulvers vor dem Chromieren (s. weiter unten) während 20 Minuten in 10—12 mal seinem Gewicht an Wasser, dem die erforderliche berechnete Menge eingestellte Lauge oder Säure hinzugefügt worden ist. Das Hautpulver soll beim Chromieren nicht derart schwellen, daß das nötige Ausdrücken auf einen Wassergehalt von 70—75 % schwierig gemacht wird, und soll genügend frei von löslichen organischen Stoffen sein, um es zu ermöglichen, daß beim gewöhnlichen Auswaschen das Gesamtlösliche bei einem blinden Versuche mit destilliertem Wasser auf einen Gehalt unter 5 mg für 100 ccm beschränkt wird. Das von den Fabrikanten versandte Hautpulver soll nicht mehr als 14 % Feuchtigkeit enthalten und soll in luftdicht schließenden Blechbüchsen zum Versand gelangen. Die Entgerbung ist in folgender Weise auszuführen: Die Feuchtigkeit des lufttrockenen Pulvers wird bestimmt und die 6,5 g vollständig trockenem Hautpulver entsprechende Menge berechnet, die so gut wie konstant sein wird, wenn das Pulver in einem luftdichten Gefäße aufbewahrt wird. Je nach der Anzahl der auszuführenden Analysen wird ein Mehrfaches dieser Menge genommen und mit annähernd dem Zehnfachen seines Gewichtes Wasser angefeuchtet [1]). Nun werden auf 100 g trockenes Pulver 2 g krystallisiertes Chromchlorid ($CrCl_3 + 6\,H_2O$) [2]) in Wasser gelöst und mit 0,6 g Na_2CO_3, durch allmählichen Zusatz von 11,25 ccm $^1/_1$ N.-Lösung, basisch gemacht, so daß das Salz der Formel $Cr_2Cl_3(OH)_3$ entspricht. Diese Lösung wird zu dem Pulver gegeben und das Ganze eine Stunde lang schwach geschwenkt. In Laboratorien, wo fortwährend Analysen gemacht werden, ist es zweckmäßiger, eine 10 proz. Lösung auf Vorrat zu halten, indem man 100 g $CrCl_3$, 6 H_2O in wenig destilliertem Wasser in einem Literkolben auflöst und ganz langsam eine Lösung von 30 g wasserfreien kohlensauren Natrium unter beständigem Schwenken zusetzt, schließlich mit destilliertem Wasser bis zur Marke auffüllt und

[1]) Sehr wollige Pulver erfordern etwas mehr Wasser als das Zehnfache ihres Gewichtes.

[2]) Kahlbaum.

gut mischt. Von dieser Lösung sind 20 ccm auf 100 g oder 1,3 ccm auf 6,5 g trockenes Hautpulver zu verwenden.

Nach Verlauf einer Stunde wird das Pulver, um es möglichst von der zurückgehaltenen Flüssigkeit zu befreien, in einem leinenen Tuche ausgedrückt, mit destilliertem Wasser so lange gewaschen und wieder ausgedrückt, bis durch Zusatz von einem Tropfen 10 proz. K_2CrO_4 und 4 Tropfen $^1/_{10}$ N.-$AgNO_3$ zu 50 ccm des Filtrates eine ziegelrote Färbung erscheint. Vier- bis fünfmaliges Ausdrücken genügt gewöhnlich. Ein derartiges Filtrat kann in 50 ccm nicht mehr als 0,001 g NaCl enthalten. Dann wird durch Auspressen der Wassergehalt des Pulvers auf 70—75 % gebracht und das Ganze gewogen. Die so erhaltene, 6,5 g trockene Haut enthaltende Menge Q wird abgewogen und sofort zu 100 ccm des unfiltrierten Gerbstoffauszuges gebracht, ebenso (26,5—Q) ccm destilliertes Wasser. Das Ganze wird verkorkt und eine Viertelstunde lang in einer rotierenden Flasche mit nicht weniger Umdrehungen als 60 in der Minute geschüttelt. (Es kann auch mit der Hand oder irgendeiner beliebigen dieser Bedingung entsprechenden Einrichtung geschüttelt werden.) Man gibt 1 g von allen löslichen Anteilen befreiten Kaolins zu dem Hautpulver in die Schüttelflasche [1]), drückt nach dem Umschütteln sofort mit einem leinenen Tuche aus und filtriert so lange durch ein Faltenfilter, welches das ganze Filtrat zu fassen vermag, bis dieses klar ist. 60 ccm des Filtrates werden abgedampft und als 50 ccm gerechnet, oder der Rückstand von 50 ccm wird mit $^6/_5$ multipliziert. — Das die Nichtgerbstoffe enthaltende Filtrat darf mit einem Tropfen einer Lösung von 1 % Gelatine und 10 % Kochsalz keine Trübung geben.

§ 8. Die Analyse gebrauchter Brühen und Gerbstoffe ist nach denselben Methoden auszuführen, die für frisches Gerbmaterial verwendet werden; die Brühen oder Auszüge werden verdünnt oder durch Eindampfen in vacuo oder in einem Gefäße, das so geschlossen ist, daß der Luftzutritt beschränkt ist, so lange eingedickt, bis der Gerbstoff, wenn möglich, 3,5—4,5 g im Liter beträgt. In keinem Falle aber darf die Konzentration 10 g Gesamtlösliches pro Liter übersteigen, und die verwendete Menge Hautpulver soll immer 6,5 g betragen und nicht abgeändert werden.

§ 9. Alle Eindampfungen sollen rasch ausgeführt werden bei Siedetemperatur in niedrigen Schalen mit flachem Boden, die nicht weniger als 6,5 cm Durchmesser haben, und sollen bis zur ersichtlichen Trockenheit fortgesetzt werden. Die Eindampfungsrückstände werden darauf zwischen 98 und 100° C in einem von siedendem Wasser oder von Wasserdampf umgebenen Trockenschranke bis zu konstantem Gewicht getrocknet und werden nachher in kleinen, luftdicht schließenden Exsikkatoren über trockenem Chlorcalcium wenigstens 20 Minuten lang abgekühlt und dann rasch gewogen. Nicht mehr als zwei Schalen sollen

[1]) Statt dessen darf der Kaolin auch in der Art zur Anwendung kommen, daß man ihn erst beim letzten Filtrieren auf das Filtrierpapier (Faltenfilter) aufbringt (Collegium **1908**, S. 461).

in einen Exsikkator gestellt werden, und die Schalen sollen nach dem Herausnehmen nicht mehr abgewischt werden.

Alle Mitglieder des Vereins der Lederindustriechemiker sollen in Zukunft bei Abfassung des Analysenberichtes nicht mehr die Worte „nach der alten offiziellen Methode“ gebrauchen, sondern sollen sorgfältig und in klaren Worten die Methode oder Methoden angeben, nach denen die Analyse ausgeführt worden ist: „Analysiert nach der offiziellen Methode des I. V. L. I. C.“ Wird von einer Original-Analyse eine Abschrift oder Abschriften herausgegeben, einerlei ob von dem Analytiker oder von dem Extraktfabrikanten oder von dessen Agenten, so sollen die Abschriften den ganzen Inhalt des Original-Analysenberichtes, also das gedruckt und das handschriftlich Niedergelegte, wiedergeben.

Analysenatteste über den in Extrakten oder Gerbmaterialien gefundenen Gerbstoffgehalt sollen nur dann von den Chemikern ausgegeben werden, wenn doppelte Analysen ausgeführt worden sind; wenn die Resultate der beiden Analysen nicht bei flüssigen Extrakten innerhalb 0,6 % und bei festen Extrakten innerhalb 1,5 % übereinstimmen sollten, müssen weitere Analysen ausgeführt werden, bis man Resultate erhält, die den obigen Bedingungen genügen. Es muß deutlich angegeben werden, daß die angeführten Resultate Mittelwerte aus solchen übereinstimmenden Analysen sind.

Leder.

Von

Prof. Dr. **Johannes Paeßler**,

Vorstand der Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie in Freiberg in Sachsen.

In diesem Abschnitte sollen die Hilfsstoffe der Gerberei, soweit sie noch nicht an anderer Stelle besprochen worden sind, behandelt und die Verfahren zu ihrer Bewertung zusammengestellt werden; weiter finden jene Verfahren Erwähnung, welche eine gewisse Überwachung des Gerbereibetriebes ermöglichen; endlich soll der Gang der Untersuchung beim fertigen Erzeugnisse, dem Leder, angeführt werden[1]).

I. Hilfsstoffe für die Vorarbeiten der Gerberei.

Das Wasser[2]). Für die Zwecke der Lohgerberei (Rotgerberei) soll es möglichst frei von kohlensauren Erdalkalien sein, da diese beim Auslaugen der Gerbmaterialien einen Verlust an Gerbstoff bedingen. In gerberischen Kreisen wird den im Wasser gelösten Mineralstoffen eine große Bedeutung hinsichtlich der Einwirkung auf das Gewichtsergebnis an Leder, auf die Beschaffenheit des fertigen Leders usw. zugeschrieben. Man überschätzt in dieser Beziehung die Bedeutung der gelösten Mineralstoffe, wenigstens ist ihr Einfluß bei den Vorarbeiten in der Gerberei und bei der eigentlichen Gerbung noch nicht genügend erwiesen. Sicher spielt die Temperatur des Wassers hierbei eine wichtigere Rolle als die Menge der gelösten mineralischen Stoffe. Im allgemeinen kann man sagen, daß ein Wasser mit wenig gelösten Mineralstoffen für gerberische Zwecke vorteilhafter ist als ein an Mineralstoffen reiches Wasser; ferner ist für die Zwecke der Unterledergerberei einem Wasser von gleichmäßiger, niedriger Temperatur, dagegen für die Zwecke der Oberledergerberei einem Wasser von nicht zu niedriger Temperatur der Vorzug zu geben. Zweifellos ist auch der Gehalt eines Wassers an

---

[1]) Procter, Leather Industries' Laboratory Book, London, 1898, E. &. F.N. Spon. Deutsche Übersetzung von Dr. Paeßler (Berlin 1901, Julius Springer).

[2]) F. Simand, Das Wasser in der Gerberei. Gerber **15**, 205; 1889. Vergl. auch Bd. II, S. 224 u. 297. Dingl. polytechn. Journal **299**; 1896.

lebenden organisierten Stoffen, wie Bakterien und Hefearten, und an unorganisierten Fermenten, den sogen. „Enzymen", von hervorragendem Einfluß auf die Beschaffenheit des Leders; doch liegen hierüber noch keine näheren Untersuchungen vor.

Wässer von hoher vorübergehender Härte (Bd. II, S. 231 u. 297) können bei Verarbeitung von Häuten und Fellen, bei denen die Haarlockerung durch Äschern oder Anschwöden erreicht worden ist, insofern schädlich wirken, als beim Wässern nach dem Haaren aus der kalkhaltigen Brühe auf dem Narben sich kohlensaurer Kalk niederschlägt, der bei den späteren Reinmachearbeiten nur schwer wieder zu entfernen ist. Diese Kalkflecke sind besonders störend bei den feineren Ledersorten, die gefärbt werden, namentlich bei Glacéleder; diese Flecke, die man als Kalkschatten oder Schattenflecke bezeichnet, sind an den fertigen ungefärbten Fellen als matte Stellen, an den gefärbten Ledern gewöhnlich als lichtere Flecke sichtbar, da dort die Farbe weniger greift.

Wasser mit einem hohen Gehalte an organischen Stoffen ist in der Gerberei möglichst nicht zu verwenden, da ein derartiges Wasser meist auch reich an Fäulniserregern ist. Steht kein anderes Wasser zur Verfügung, so ist bei seiner Verwendung große Vorsicht, namentlich bei der sogen. „Wasserarbeit" (Wässern und Weichen), erforderlich; es liegt hier die Gefahr vor, daß die Einwirkung der im Wasser enthaltenen Fäulniserreger sich auf die eigentliche Lederhaut, besonders auf den Narben, erstreckt und diese angreift. Auch am fertigen Leder sind derartige Schäden noch sichtbar, die im Reißen oder Brechen des Narbens, im Stippig-, Pikiertsein (kleinere oder größere Punkte und Stellen, die sich auf der Narbenseite scharf abheben) usw. bestehen.

Enthaarungsmittel. Zur Haarlockerunng dient das „Schwitzen", d. i. ein vorsichtig eingeleiteter Fäulnisvorgang, bei dem im wesentlichen das gebildete Ammoniak haarlockernd wirkt, das „Äschern" (Einlegen oder Einhängen in Kalkmilch) oder das „Anschwöden" (Bestreichen mit einem Kalkbrei). Zur Verstärkung der Wirkung des Kalkes wird die Äscherbrühe oder der Schwödebrei häufig mit Schwefelnatrium, Calciumsulfhydrat oder Realgar (Arsensulfid, „Gift") „angeschärft". Im letzteren Falle spricht man von „Giftäscher" oder „Giftschwöde".

a) Ätzkalk. Es soll hierfür ein möglichst fetter, also magnesiaarmer Kalk verwendet werden. Bestimmung des Gehaltes an CaO siehe Bd. I, S. 573.

b) Schwefelnatrium. Das in den Handel gebrachte kryst. Salz, $Na_2S + 9\ H_2O$ (32,5 v. H. Na_2S und 67,5 v. H. Wasser), ist von weingelber bis dunkelbrauner Farbe; die meisten Handelssorten sind nur wenig verunreinigt; als Verunreinigungen kommen Kohleteilchen, Natriumsulfat und -thiosulfat in Betracht. Es kommen jetzt auch nahezu wasserfreie Sorten vor, die jedoch meist sehr stark verunreinigt sind. Den Gehalt an Na_2S ermittelt man durch Titrieren der Schwefelnatriumlösung (einmal ohne weiteres und das andere Mal nach Ausfällung des Na_2S mit Zinksulfatlösung) mit Jodlösung von bekanntem Gehalte (der Unterschied in den verbrauchten Jodlösungen wird auf Na_2S nach der

Gleichung $Na_2S + J_2 = 2\,NaJ + S$ berechnet[1])) oder durch Titrieren mit einer ammoniakalischen $^1/_{10}$ N.-Zinksulfatlösung unter Zuhilfenahme von Kobaltpapier (Tüpfelmethode) oder nach Simand durch Titrieren einer mit Phenolphtalein versetzten Lösung mit $^1/_2$ N.-Salzsäure bis zum dauernden Verschwinden der roten Farbe. Man erhält in letzterem Falle genau die Hälfte des an Schwefel als Na_2S gebundenen Natriums ($Na_2S + H_2O = NaHS + NaOH$). Vgl. auch Bd. I, S. 528.

c) Calciumsulfid, Calciumsulfhydrat. Diese Stoffe kommen meist als Abfallstoffe oder Nebenerzeugnisse der Leblanc-Soda-Herstellung in den Handel, wie z. B. das als Enthaarungsmittel vorgeschlagene „Calcin", der „Äscher-Compound". Der wirksame Bestandteil dieser Stoffe ist der Sulfidschwefel, dessen Bestimmung nach Bd. I, S. 518 und 526 erfolgt.

d) Schwefelarsenverbindungen. Gelber Arsenik (Auripigment), roter Arsenik (Realgar, vom Gerber „Gift" genannt). Diese Schwefelarsenverbindungen sind meist Gemenge von rotem und gelbem Arsenik. von Schroeder und Schmitz-Dumont[2]) haben nachgewiesen, daß die Wirkung dieser Verbindungen in der Hauptsache auf eine Umsetzung mit dem Kalke zu $Ca(SH)_2$ zurückzuführen ist, daß also der Schwefel der wirksame Bestandteil ist. Zur Wertbestimmung der Schwefelarsenverbindungen hat demnach eine Ermittlung des Schwefelgehaltes zu erfolgen, die nach bekannten Verfahren (Oxydation mit roter rauchender Salpetersäure und Fällung als $BaSO_4$) ausgeführt wird (vgl. Bd. I, S. 336).

Entkalkungsmittel. Schwellmittel und Beizmittel. Zur Entfernung des vom Äschern in der Haut befindlichen Kalkes sowie zur ihrer Vorbereitung für die eigentliche Gerbung, so z. B. zur Schwellung der für starre Leder dienenden Blößen (so nennt man die für die Gerbung vorbereiteten enthaarten Häute) verwendet man anorganische (Schwefelsäure, Salzsäure) und organische Säuren (Milchsäure, Essigsäure und Ameisensäure), ferner die durch Gärungsprodukte und Fermente wirkenden Beizen aus Kleie, Mist und dergl. und die künstlichen Beizmittel (Erodin von Popp und Becker, Oropon von Dr. Röhm, Purgatol von Dr. Eberle.) Der Gehalt der zum Entkalken und Schwellen verwendeten Säuren, die möglichst frei von Eisenverbindungen sein sollen, wird durch Titrieren ermittelt. Bei der Milchsäure, die meist etwa 40 proz., neuerdings auch 70 proz. geliefert wird, ist der fast regelmäßig vorhandene Gehalt an Anhydrid zu berücksichtigen. Man verfährt hierbei in folgender Weise:

10 g werden mit dest. Wasser auf 500 ccm verdünnt. 50 ccm dieser Lösung werden in einer Porzellanschale unter Zusatz von Phenolphtalein mit $^1/_2$ N.-Lauge bis zur Rotfärbung titriert, dann je nach der Stärke der zu untersuchenden Säure 1—3 ccm überschüssige $^1/_2$ N.-Lauge zugegeben, kurz aufgekocht und nach dem Erkalten mit $^1/_2$ N.-Säure bis zum Ver-

[1]) Paeßler, Die Untersuchung des Schwefelnatriums. Selbstverlag des Verfassers.

[2]) Beiträge zur Kenntnis der chemischen Natur der „Äscher". Dinglers polyt. Journal **300**, Heft 7; 1896.

schwinden der Rotfärbung zurücktitriert. Besson[1]) gibt an, daß beim Erwärmen oder Kochen der alkalischen Lösungen infolge Einwirkung auf andere Stoffe zu hohe Gehalte gefunden werden, und schlägt deswegen vor, nach Zusatz der Lauge 10 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen. Aus der Gesamtmenge der zugesetzten Lauge abzüglich der zum Zurücktitrieren verbrauchten Säuremenge findet man die „Gesamt-Milchsäure" (Milchsäure + Anhydrid), aus der bei der ersten Titrierung verbrauchten Laugenmenge den Gehalt an „freier Milchsäure" (Milchsäure + $\frac{1}{2}$ Anhydrid) in Gewichtsprozenten.

Diese Werte gelten nur dann, wenn die technische Milchsäure keine anderen freien Säuren enthält. Da die Milchsäure stets durch Zerlegung von Calciumlaktat mit Schwefelsäure hergestellt wird, so ist eine qualitative Prüfung auf freie Schwefelsäure erforderlich, wofür Eberhard folgendes Verfahren vorschlägt: 1 Tl. Milchsäure wird mit 5 Tl. 95 proz. Alkohol im Reagenzglase gut durchgeschüttelt. Nach $\frac{1}{4}$ stündigem Stehen filtriert man etwa 5—10 ccm ab und setzt zu der klaren Lösung einige Tropfen einer mit Salzsäure angesäuerten 10 proz. Lösung von Chlorcalcium. Bei Anwesenheit freier Schwefelsäure entsteht bald eine Trübung. Zur quantitativen Bestimmung muß die Gesamtschwefelsäure (1) und die bei der Veraschung im Rückstande vorhandene Schwefelsäure (2) und eventuell die als Ammonsulfat vorhandene (3) Schwefelsäure ermittelt werden. Aus dem Unterschied der nach 1 und der nach 2 und 3 bestimmten Schwefelsäure ergibt sich die Menge der freien Schwefelsäure.

Die Milchsäure für die Zwecke der Gerberei soll frei sein von freier Salzsäure und Oxalsäure. Das Destillat soll demnach keine Chlorreaktion zeigen und mit Gipslösung keine Trübung liefern.

Die Rohstoffe der Kleien- und Mistbeizen und die künstlichen Beizmittel (Erodin, Oropon, Purgatol) unterliegen keiner chemischen Prüfung.

II. Pflanzliche Gerbemittel und Gerbstoffauszüge.

Über Gerbstoffbestimmung[2]) siehe S. 317.

Zur Unterscheidung der **Gerbstoffauszüge** können gewisse Merkmale dienen. Rindenauszüge haben im allgemeinen einen höheren Gehalt an Asche als Holzauszüge; doch sind derartige Unterschiede wegen der jetzt häufig vorgenommenen Behandlung der Auszüge mit Mineralsalzen kaum noch beweiskräftig. Die auf gewichtsanalytischem Wege und nach dem Löwenthalschen Verfahren gefundenen Gerbstoffgehalte liegen bei den Holzauszügen viel näher aneinander als bei den Rindenauszügen. Eine Untersuchung nach beiden Verfahren kann nach dieser Richtung hin in manchen Fällen gewisse Aufschlüsse geben, doch wird dies infolge der ständig zunehmenden Behandlung der Aus-

---

[1]) Collegium **1910**, 73.

[2]) Paeßler, Die Untersuchungsmethoden der pflanzlichen Gerbstoffe. Selbstverlag des Verfassers, 1906.

züge mit Chemikalien immer unsicherer. Quebrachoholzauszug läßt sich, wenn er rein ist und keine sonstige Behandlung erfahren hat, daran erkennen (abgesehen von seinem übrigen Verhalten, wie Schwerlöslichkeit), daß auf 100 Teile wasserfreien Auszug 85—95 Teile gerbende Stoffe (nach dem gewichtsanalytischen Verfahren) entfallen. Seit einigen Jahren kommen kaltlösliche Quebrachoauszüge auf den Markt, die durch Behandlung mit Chemikalien, meist mit Sulfiten oder Bisulfiten, kaltlöslich gemacht worden sind. Solche Auszüge, die sich im Gegensatz zu den nichtbehandelten Quebrachoauszügen in Wasser von gewöhnlicher Temperatur ohne jeden Rückstand lösen, enthalten bis zu 10% an Mineralstoffen. Sumach-Auszug hat einen eigentümlichen teeartigen Geruch; Chestnut-Oak-Auszug (Kastanieneiche) zeigt Fluoreszenz des Hautfiltrates; Mimosenrinden-Auszug gibt nach Simand in sehr verdünnter, klar filtrierter Lösung mit einem Tropfen Barytwasser, den man nahe der Oberfläche vorsichtig einfallen läßt, einen grünbläulichen, rasch rotbraun werdenden Niederschlag.

Ein Zusatz von Myrobalanenauszug zu Quebrachoauszug läßt sich mit Hilfe der Stiasnyschen[1]) Reaktion mit Formaldehyd und Salzsäure nachweisen. 50 ccm der Lösung des Quebrachoauszuges, wie sie für die Gerbstoffanalyse erforderlich ist, werden mit 10 ccm verdünnter Salzsäure und 10 ccm Formaldehyd etwa 30 Min. am Rückflußkühler gekocht. Der Quebrachogerbstoff wird hierbei ausgefällt, während der Myrobalanengerbstoff, wenn er in nicht zu geringer Menge zugesetzt ist, als Pyrogallolgerbstoff in Lösung bleibt und im Filtrat nach Zusatz von Natriumacetat und einigen Tropfen Eisenalaun an der Violettfärbung der Lösung erkannt werden kann. Philip empfiehlt zur Unterscheidung der Gerbstoffauszüge die von Eitner und Meerkatz[2]) ursprünglich zur Unterscheidung von Kastanienholz- und Eichenholzauszügen vorgeschlagene Schwefelammoniumreaktion, die Simand auch auf andere Gerbstoffauszüge angewandt hat. Man bringt den Auszug durch Verdünnen mit Wasser auf etwa 2% Gerbstoffgehalt, kocht 100 ccm dieser Lösung unter Zusatz von 0,5 g konz. H_2SO_4 einige Minuten, versetzt nach dem Abkühlen mit 20 g NaCl und filtriert. In einem Reagenzglase mischt man 15 ccm dest. Wasser mit 10 Tropfen gelbem Schwefelammonium und gibt 1,5 bis 2 ccm des Filtrates zu, schüttelt gut durch und läßt absetzen; der Niederschlag von Kastanienholzauszug ist anfangs bräunlich, dann rötlich mit blauem Schein, bei Eichenholzauszug ist er gelblichbraun; die überstehende Flüssigkeit ist bordeauxrot bzw. orange. Es empfiehlt sich, bei dieser Prüfung stets einen vergleichenden Versuch mit einem wirklich reinen Eichenholzauszug vorzunehmen. Nach demselben Verfahren geben einige andere Auszüge folgende Niederschläge:

[1]) Gerber **31**, 186; 1905.
[2]) Gerber **11**, 157; 1885.

Eichenrinde	anfangs	gelblich, später rehbraun,
Valonea	,,	gelblichgrün, später chamois,
Knoppern	,,	gelblich, später rotbraun,
Myrobalanen	,,	grünlich, bleibt unverändert,
Dividivi	,,	hellgrünlichgelb, bleibt unverändert
Hemlockrinde	nach längerer Zeit gelbbraun,	
Malletrinde	gelbbraun,	
Mimosenrinde	rötlichweiß.	

Kein Niederschlag dagegen bildet sich bei folgenden Auszügen: Quebrachoholz, Mangrovenrinde, Fichtenrinde, Katechu und Gambir; nur Fichtenrinde gibt zuweilen eine geringe Trübung, und einzelne kaltlösliche Quebrachoauszüge liefern einen geringen bräunlichen Niederschlag.

Paeßler[1]) hat festgestellt, daß Ausfärbungen auf Baumwollstreifen, die mit verschiedenen Metallsalzen bedruckt sind (sogen. Garancinestreifen), bei den meisten Gerbstoffen kennzeichnende Unterschiede ergeben. Färbt man in demselben Bade nacheinander mit mehreren solchen Streifen aus, so lassen sich in manchen Fällen Mischungen verschiedener Gerbstoffe erkennen, weil der eine Gerbstoff schneller als der andere auf die Beizen aufzieht, und die einzelnen Streifen dann verschiedene Farbentöne zeigen.

III. Mineralische Gerbstoffe.

Von anorganischen Stoffen finden im wesentlichen nur Aluminium- und Chromsalze als Gerbstoffe Verwendung, und zwar die ersteren in der Weiß- oder Alaungerberei, die letzteren in der Chromgerberei.

a) In der Alaungerberei kommt hauptsächlich Kalialaun, Natronalaun oder Aluminiumsulfat neben Kochsalz zur Verwendung. Der Wirkungswert dieser Tonerdesalze, die möglichst eisenfrei sein sollen, wird durch den Gehalt an Al_2O_3 bestimmt; über diese Bestimmungen vgl. Bd. II, S. 62.

b) Die Chromgerbung wird entweder mit Hilfe von basischen Chromoxydsalzen (Einbadverfahren) oder von Alkalichromaten in saurer Lösung und sich anschließender Reduktion der Chromsäure mittels Thiosulfat (Zweibadverfahren) vorgenommen; im ersteren Falle wirken die basischen Chromoxydsalze, die am besten in Form der $^1/_3$-basischen Salze verwendet werden, ohne weiteres gerbend, während im letzteren Falle diese erst im Reduktionsbade gebildet werden und die Gerbung der Hautfaser bewirken. Zur Herstellung der basischen Chromoxydsalze (vorzugsweise das Sulfat und das Chlorid) geht man von dem Chromoxydhydrat oder von dem Chromalaun aus, oder man verwendet ohne weiteres die für Chromgerbzwecke hergestellten, in eingedickter Form befindlichen Chromextrakte des Handels, die neben

[1]) Collegium 1906, 287.

basischen Chromoxydsalzen anorganischer oder organischer Säuren meist mehr oder weniger unwesentliche Stoffe, wie Alkalisalze, Tonerdesalze und dergl., enthalten. Bei der Anwendung des Zweibadverfahrens kommen namentlich Kalium- oder Natriumbichromat sowie Natriumthiosulfat in Betracht. Über die Wertbestimmung von Chromoxydsalzen und Chromaten vgl. Bd. II, S. 809 ff. Die Gehaltsbestimmung des Thiosulfats erfolgt jodometrisch (Bd. I, S. 143 und 529).

IV. Sonstige Gerbstoffe und Hilfsstoffe für die Zurichtung des Leders.

Verschiedene tierische Fette, besonders die Trane, werden in der Sämischgerberei verwendet, ferner Eigelb neben Alaun, Kochsalz und Mehl in der Glacégerberei, Talg in der Fettgerberei sowie gemeinsam mit Tranen und Moëllon (Degras) zum Einfetten und Geschmeidigmachen verschiedener Ledersorten, für den letzteren Zweck auch Klauenöl und Knochenöl, Seifen zur Herstellung von Fettemulsionen, wie Seifenschmieren, Fettlickers und dergl.

Konserviertes Eigelb (Faßeier). Die bei der Albumingewinnung abfallenden Eidotter (Hühner- oder Enteneigelb) werden mit Kochsalz oder Borsäure (auch Borax) oder mit beiden zugleich, in neuerer Zeit auch mit Fluoriden haltbar gemacht und bilden unter der Bezeichnung „Faßeier" einen wichtigen Hilfsstoff der Glaeé-, Kid- und Chromgerberei. Man hat auch versucht[1]), die Eidotter auszutrocknen, doch scheint dieses Verfahren zu kostspielig gewesen zu sein, denn es hat sich dieses Präparat nicht lange auf dem Markt gehalten. Der Wert der Faßeier wird namentlich durch den Gehalt an Wasser, Eieröl, Chlornatrium oder sonstigen Konservierungsmitteln bestimmt. Der „Internationale Verein der Lederindustrie-Chemiker" hat folgende Vorschriften für die Untersuchung des Eigelbs aufgestellt:

a) Wasser. 10—20 g werden in einer Schale mit flachem Boden, die mit einem kleinen Glasstabe und etwas ausgeglühtem Sand ausgewogen wurde, unter häufigem Umrühren zunächst bei niedriger Temperatur, dann bei 100—105° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

b) Eieröl, Fett. Der bei der Wasserbestimmung erhaltene Rückstand wird fein zerrieben und im Soxhletschen Extraktionsapparat mit Petroläther vom Siedepunkt 70—75° C ausgezogen, bis der Petroläther farblos abhebert, dann der Rückstand noch einmal zerrieben und weiter ausgezogen. Nach vollendeter Extraktion wird der Petroläther aus dem zuvor gewogenen Kölbchen abdestilliert und der Rückstand (Eieröl) noch eine Stunde bei 100—105° C getrocknet. Bei Angabe des Fettgehaltes soll das verwendete Lösungsmittel besonders genannt werden.

---

[1]) Gerber 1, Nr. 32; 1875.

Enthält das Eigelb freie Borsäure, so ist die mit dem Lösungsmittel übergegangene Borsäure durch Lösen des Fettes in Petroläther, zwei- oder dreimaliges Ausschütteln dieser Lösung mit destill. Wasser von 30° C. Hinzufügen von 20 ccm neutralem Glycerin und einigen Tropfen Phenolphtalein zur wäßrigen Lösung und Titrieren mit Normallauge (1 ccm Normallauge = 0,0613 g H_3BO_3) zu ermitteln und von der Fettmenge in Abzug zu bringen.

c) Chlornatrium. Der Rückstand von der Fettextraktion wird vom Petroläther befreit, in einen Trichter mit einem kleinen Asbestfilter gebracht, der sich auf einem 250-ccm-Kolben befindet, und mit heißem Wasser erschöpft. Ein aliquoter Teil der auf 250 ccm aufgefüllten Lösung wird mit $^1/_{10}$ N.-Silbernitratlösung in Gegenwart von Kaliumchromat titriert.

d) Gesamt-Asche. 5 g Eigelb werden in einer Platinschale getrocknet, und der Rückstand wird nach dem Auslaugeverfahren vorsichtig und bei gelinder Hitze verascht. Übersteigt der Aschegehalt den an Chlornatrium um mehr als 1,5 v. H., so ist auf Borax und andere Mineralstoffe zu prüfen.

e) Borsäure und Borax. Borsäure und Borax wird qualitativ nach Verrühren des Eigelb mit konz. Schwefelsäure und Zusatz von Methyl- oder Äthylalkohol beim Anbrennen an der grün gesäumten Flamme erkannt.

Zur quantitativen Bestimmung werden 5—10 g Eigelb mit Kalilauge alkalisch gemacht, getrocknet, und der Rückstand wird nach dem Auslaugeverfahren vorsichtig verascht. Die alkalische Asche wird in wenig heißem Wasser gelöst, mit Salzsäure schwach angesäuert und zur Vertreibung der Kohlensäure einige Minuten am Rückflußkühler gekocht, nach dem Erkalten unter Zusatz von Phenolphtalein mit Normalalkali neutralisiert, hierauf mit 20 ccm neutralem Glycerin versetzt und bis zur bleibenden Rotfärbung, die auch durch erneuten Glycerinzusatz nicht verschwinden darf, titriert. 1 ccm Normallauge entspricht 0,0613 g H_3BO_3. Windisch[1]) empfiehlt an Stelle von Glycerin den Zusatz von Mannit.

f) Fluoride können durch gelindes Erhitzen einer nicht zu kleinen Menge des Eigelbs mit konz. Schwefelsäure im Platintiegel an der Ätzung einer darüber gedeckten Glasplatte in bekannter Weise nachgewiesen werden.

Beimischung fremder Öle. Der genaue Nachweis anderer Öle zum Eigelb ist mit gewissen Schwierigkeiten verknüpft. Vignon und Meunier[2]) schlagen vor, in dem mit Chloroform extrahierten Eieröl die Jodzahl, den Gehalt an Unverseifbarem und an Gesamt-Phosphorsäure zu bestimmen und aus diesen Ergebnissen Schlüsse auf Zusätze anderer Fette zu ziehen. Sie stellten in dem Eieröl folgende Werte fest:

---

[1]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 9, 659; 1905.

[2]) Collegium **1904**, 35.

	Hühnereigelb	Enteneigelb
Jodzahl	48,7—54,8 (Mittel 52)	35,4—39,25 (Mittel 37,4)
Unverseifbares	0,16—0,23 v. H.	2,43—2,85 v. H.
Phosphorsäure, H_3PO_4	2,33 v. H.	1,91 v. H.

Daß diese Werte nicht vollständig festliegende sind, geht aus den folgenden von Paeßler mitgeteilten Zahlen hervor, die sich ebenfalls auf das mit Chloroform extrahierte Eieröl beziehen.

	Hühnereigelb	Enteneigelb
Jodzahl	42—48,1 (Mittel 45,9)	54,2
Unverseifbares	3,1—3,8 v. H. (Mittel 3,4)	6,2 v. H.
Phosphorsäure, H_3PO_4	3,7 v. H.	3,1 v. H.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure wägt man 2 g des Eieröls in einem Platintiegel ab, fügt 6 g eines oxydierenden Schmelzmittels (bestehend aus 2,5 Tl. Natriumcarbonat, 2,5 Tl. Kaliumcarbonat und 5 Tl. Kaliumnitrat) hinzu, erhitzt langsam über einem Bunsenbrenner, bis sämtliche Kohle verschwunden ist, und bestimmt in der Asche die Phosphorsäure titrimetrisch mit Hilfe von Urannitrat oder gewichtsanalytisch.

Es geht aus den obigen Zahlen hervor, daß man mit den Schlußfolgerungen aus den ermittelten Werten sehr vorsichtig sein muß.

Die im Handel vorkommenden Faßeier haben ungefähr folgende Zusammensetzung (Mittel und Grenzwerte):

	Nur mit Kochsalz oder mit Kochsalz und Borsäure haltbar gemacht.		Nur mit Borsäure haltbar gemacht.	
	Mittel	Grenzen	Mittel	Grenzen
	%	%	%	%
Wasser	51,0	47—54	50,0	47—53
Mineralstoffe .	15,0	12—18	2,0	1,5—2,5
Eieröl	21,0	17—25	30,0	27—33
Eiweißstoffe . .	13,0	9—17	18,0	14—22
	100,0		100,0	
Chlornatrium .	13,5	10—17	—	—
Borsäure . . .	1,0	0—2	2,5	1 5—3,5

Faßeier sollen von schöner orangegelber Farbe und ganz gleichmäßig sein, der Geruch soll frisch und angenehm sein.

Talg (Unschlitt)[1]). Über die Untersuchung auf Reinheit siehe unter „Fette", Bd. III, S. 706. Der Talg für die Zwecke der Lederzurichtung soll keine freie Schwefelsäure enthalten. Zum Einfetten der verschiedenen Oberledersorten eignet sich besser Weichtalg, der nicht so leicht Veranlassung zur Bildung des weißen Fettausschlages auf Leder (Heraustreten des hochschmelzenden Palmitins und Stearins) gibt. Für Ledersorten, bei denen das Fett meist „eingebrannt" wird, wie

[1]) Schmitz-Dumont, Beiträge zur Untersuchung der Lederfette. Dingl. polyt. Journal 296, Heft 9—11; 1895.

Riemen- und Blankleder, ist ein Talg mit hohem Schmelzpunkt, wie Schöpstalg, Harttalg (Preßtalg, Preßlinge), vorzuziehen.

Fischtalg, ein Nebenerzeugnis der Trangewinnung (die Fische werden zerkleinert und warm gepreßt; der so gewonnene Tran setzt bei niedriger Temperatur den Fischtalg ab), soll keine oder nur wenig von der Herstellung stammende leimartige Stoffe enthalten. Zu ihrer Bestimmung erwärmt man 20 g mit etwa 150 ccm Petroläther, filtriert durch ein gewogenes, zuvor getrocknetes Asbestfilterröhrchen, wäscht den Rückstand öfters nach, trocknet das Röhrchen und wägt. Man findet mitunter 6 v. H. und mehr von diesen Nichtfetten, die nicht in das Leder eindringen, sondern als klebrige Massen auf der Oberfläche sitzen bleiben; je weniger davon vorhanden ist, um so besser verwendbar ist der Fischtalg.

Trane. Die Trane bilden in ihrer ursprünglichen Form oder im oxydierten Zustand (in der durch die Sämischgerbung oder durch besondere Behandlung umgewandelten Form des Moëllon und Degras) den wichtigsten Fettstoff der Lederindustrie. Sie dienen einerseits in der Sämischgerberei als selbständige Gerbmittel, andererseits bei der Zurichtung als wichtigstes Einfettungsmittel. Man hat in der Hauptsache folgende Trane zu unterscheiden:

1. Specktrane, aus dem Speck oder dem ganzen Körper der Seesäugetiere: Robbentran, Waltran, Delphintran, Meerschweintran.

2. Lebertrane, aus den Lebern von Fischen: Dorschtran, Eishaitran (Haakjarringstran).

3. Fischtrane, durch Pressen der ganzen Fische gewonnen: Heringstran, Sardinentran (Japantran), Menhadentran.

Man unterscheidet bei den verschiedenen Tranen je nach der Farbe, die von dem Gewinnungsverfahren abhängt, im Handel helle oder gelbblanke, braunblanke und braune Trane.

Die in bezug auf Abstammung verschiedenen Trane sind nur sehr schwierig mit Sicherheit voneinander zu unterscheiden. In der Literatur finden sich zwar Angaben, wonach man die Trane durch gewisse Farbenreaktionen, die sie mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure oder Natronlauge geben, von einander und von anderen Ölen unterscheiden kann. Neuere Untersuchungen von Holde[1]) und Lewkowitsch[2]) zeigen, daß diese älteren Angaben nicht zuverlässig sind. Lewkowitsch hat bewiesen, daß jene Färbungen nicht für die Trane und Öle selbst, sondern für ihre Verunreinigungen bezeichnend sind, und daß diese durch Reinigung entfernt werden können, so daß die gereinigten Trane und Öle diese Farbenreaktionen überhaupt nicht mehr zeigen. Aus diesem Grunde ist der Wert derartiger Reaktionen sehr gering.

Der Eishaitran ist durch seinen hohen Gehalt an flüssigen Wachsen und den damit im Zusammenhang stehenden hohen Gehalt an Unverseifbarem scharf gekennzeichnet. Dieser Gehalt kann bis zu 15 v. H. steigen.

---

[1]) Mitt. Techn. Vers.-Anst. Berlin **1890**, 8, 19.
[2]) Journ. Chem. Soc. Ind. **1894**, 23, 617.

Nach Bögh[1]) kann der Eishaitran oder ein Zusatz dieses Tranes zu anderen an der Schwerlöslichkeit seiner Seife erkannt werden, wozu er folgendes Verfahren vorschlägt: 10 g von dem zu prüfenden Trane werden in einem Kolben mit 50 ccm Alkohol und 10 ccm einer Lösung von reinem Natronhydrat (362 g NaOH im Liter) auf dem Wasserbad — wenn nötig, unter Anwendung des Rückflußkühlers — verseift, und nach vollendeter Verseifung wird die Lösung ganz zur Trockene eingedampft. Hierauf wird kochend heißes destilliertes Wasser in abgemessenen Mengen zugesetzt, z. B. das erstemal 50 ccm und nachher jedesmal 5 ccm, während der Kolben auf dem Wasserbade erwärmt gehalten und häufig geschüttelt wird, jedesmal bis man sieht, daß sich nichts mehr löst. Wenn die Seife sich ganz zu einer klaren Flüssigkeit gelöst hat, wird die verbrauchte Wassermenge aufgeschrieben. Ist diese mehr als 70 ccm, so darf man annehmen, daß der Tran mit Eishaitran vermischt ist.

Die Dichte der Trane bei 15° C schwankt von 0,914 bis 0,935, der Brechungsexponent bei 20° C (mit Abbes Refraktometer bestimmt) von 1,471—1,481; im allgemeinen entspricht der höheren Dichte auch ein höherer Brechungsexponent. Der Schmelzpunkt der Fettsäuren liegt zwischen 10 und 38° C, den Tranen mit größerer Dichte entspricht gewöhnlich auch ein höherer Schmelzpunkt der Fettsäuren. Die Fettsäuren der Fischtrane haben gewöhnlich einen über 30° C liegenden Schmelzpunkt. Die Trane enthalten immer freie Fettsäuren, deren Menge im allgemeinen um so größer ist, je dunkler der Tran gefärbt ist.

In der gerberischen Praxis kann man nach Eitner die Trane in leichtere und schwerere unterscheiden. Unter leichteren Tranen versteht man solche, die ein niedriges spezifisches Gewicht zeigen, dünnflüssig und auch gewöhnlich hell sind; wegen ihres geringeren Fettungsvermögens werden sie auch magere Trane genannt; sie binden sich nicht so leicht an die Lederfaser, sondern durchdringen das Leder schnell und schlagen durch. In der Sämischgerberei, die auf einer Oxydation des als Gerbemittel verwendeten Tranes und auf einer Bindung der Oxydationsprodukte durch die Hautfaser beruht, gerben sie schlecht oder gar nicht. Sie zeigen eine große Neigung zum „Ausharzen“, d. h. Bildung eines harzigen Ausschlages auf dem damit gefetteten Leder. Die schwereren Trane von höherem spezifischen Gewicht bestehen entweder aus einem leichten flüssigen Fett, das viel Palmitin gelöst enthält (Herings- und Sardinentran), oder im wesentlichen aus einem dichteren, flüssigen Fettstoff (Lebertrane mit Ausnahme des Hailebertranes), der als der wertvollste, die spezifischen Gerb- und Schmierwirkungen bedingende Bestandteil der Trane anzusehen ist.

Über die Untersuchung der Trane, Fette und Öle vgl. auch den Abschnitt: Öle, Fette und Wachse, Bd. III, S. 659.

Da die Unterscheidung der Trane voneinander so schwierig ist, so erstreckt sich ihre Untersuchung mehr auf den Nachweis fremder

[1]) Collegium **1904**, 73 u. 88.

Beimischungen, wie Mineral-, Harzöl usw., und die Erkennung der für eine bestimmte Verwendung erforderlichen Beschaffenheit.

Zum qualitativen Nachweis von Mineralöl und Harzöl in Tranen kann die Bestimmung der Dichte und des Brechungsexponenten dienen. Harzöle, die hierfür in Betracht kommen (nämlich nicht zu dünnflüssige), haben ein spez. Gewicht von 0,980—0,996, der Brechungsexponent liegt bei 1,532 bis 1,552, bei Vaselinölen liegen diese Zahlen zwischen 0,890 bis 0,910 beziehungsweise 1,490—1,509. Durch Harzöl wird das spezifische Gewicht und der Brechungsexponent erhöht; Vaselinöl setzt das spez. Gewicht herunter und erhöht den Brechungsexponenten. Das Verfälschen von Tranen mit Harz- und Vaselinölen wird häufig in starkem Maße vorgenommen, so daß der Nachweis sehr leicht ist. Durch Ermittlung des spezifischen Gewichtes und Brechungsexponenten eines verfälschten Tranes kann man innerhalb gewisser Grenzen (10—15 v. H.) auch einen Schluß auf die ungefähre Menge des Zusatzes ziehen.

Kann aus dem spezifischen Gewichte und dem Brechungsexponenten nicht mit Sicherheit geschlossen werden, ob ein Tran verfälscht ist oder nicht, so schreitet man zu der qualitativen Verseifungsprobe, die übrigens immer angezeigt ist (10 g Tran, 3 g Ätznatron in 5 ccm Wasser und 40—50 ccm Alkohol gelöst und am Rückflußkühler verseift). Die Seife löst sich, wenn eine erhebliche Menge des Verfälschungsmittels vorhanden ist, nicht vollständig in alkoholhaltigem Wasser (1 : 15); ist wenig, besonders von Vaselinöl, beigemischt, so ist die Lösung ziemlich klar. Man zerlegt alsdann mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure und wäscht die Fettsäuren usw. auf dem Filter mit heißem Wasser aus, löst einen Teil davon in der 3—4 fachen Menge Alkohol, worin sich, wenn nur mit wenig Vaselinöl usw. verfälscht war, alles lösen wird (ist viel davon zugesetzt, so ist durch die angegebene Alkoholmenge nicht alles in Lösung zu bringen), und versetzt bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Ammoniak; es entsteht eine deutliche Trübung, selbst wenn nur einige Hundertteile an Unverseifbarem im Trane enthalten sind, und es zeigen sich nur einzelne Flocken, oder die Lösung bleibt klar, wenn der Tran rein war. Verdünnt man die getrübte Seifenlösung mit der gleichen Menge Wasser, so scheiden sich die unverseifbaren Öle nach längerer Zeit an der Oberfläche in Tröpfchen ab.

Will man das Unverseifbare quantitativ bestimmen, so wird eine abgewogene Menge des Tranes (10 g) mit 5 g Ätzkali, das in einigen ccm Wasser gelöst worden ist, und 50 ccm Alkohol in einem Kölbchen am Rückflußkühler verseift, wozu ½—1 Stunde, bei schwer verseifbaren Tranen 1½—2 Stunden Zeit erforderlich sind. Hierauf gießt man die Glycerinseife nach Verdünnen mit etwa 50 ccm Wasser in einen Scheidetrichter, wäscht das Kölbchen mit etwa 100 ccm Petroläther, der keine über 70° C siedende Bestandteile enthalten darf, unter tüchtigem Umschütteln nach; alsdann wird das Ausschütteln vorgenommen. Dreimaliges Ausschütteln mit je 75—100 ccm genügt vollkommen. Beim erstmaligen Ausschütteln empfiehlt es sich, die Flüssigkeiten nur durch leichtes, anhaltendes Umschwenken zu mischen, um

die Bildung von Emulsionen zu vermeiden. Trotzdem treten bei dem nachfolgenden kräftigen Schütteln ab und zu noch Emulsionen auf; durch Zugabe einiger ccm heißen Alkohols läßt sich dann schnelle Scheidung der emulgierten Flüssigkeiten herbeiführen. Die Petrolätherauszüge werden vereinigt und zur Entfernung von gelöster Seife dreimal mit etwa dem fünften Teile der dem Petroläther entsprechenden Menge Wasser je 5 Minuten lang gut durchgeschüttelt, alsdann wird auf dem Wasserbade der Petroläther abdestilliert. Der Rückstand, das Unverseifbare, wird ohne Verlust mit einer kleinen Menge Petroläther in ein gewogenes Kölbchen übergespült und nach Abdunsten des Lösungsmittels bei 100—105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, was in ½ bis 1 Stunde erreicht ist. Die Ergebnisse nach diesem Verfahren sind befriedigende.

Auch folgendes Verfahren liefert genaue Zahlen: 10 g Tran werden wie oben verseift, in Wasser gelöst, der größte Teil des überschüssigen Alkali mit Salzsäure abgestumpft und mit Baryumchlorid, Calciumchlorid oder Bleiacetat in geringem Überschusse in der Kälte die Baryt-, Kalk- oder Bleiseife gefällt. Diese wird auf einem Filter mit Hilfe der Wasserluftpumpe abgesaugt, mit verdünntem kalten Alkohol (1 : 20) ausgewaschen und im Vakuumexsikkator auf Fließpapier vollständig getrocknet. Die getrocknete und mit Sand verriebene Seife wird im Soxhletschen Extraktionsapparate mit chemisch reinem, wasserfreiem, frisch destilliertem Aceton oder mit Petroläther, der keine über 75° C siedende Bestandteile enthält, 6 Stunden lang ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt das Unverseifbare und etwas Wasser zurück; man löst ersteres in wenig Petroläther und trennt im Scheidetrichter; im übrigen verfährt man dann in bekannter Weise.

Der Gehalt der Trane an Oxyfettsäuren (Simand bezeichnet diese als Degrasbildner) schwankt von 0,1—6 v. H. Den Tranen mit höherem spez. Gewicht und größerem Brechungsexponenten entspricht im allgemeinen auch ein höherer Gehalt an Oxyfettsäuren. Ältere Trane haben in der Regel ebenfalls einen höheren Gehalt an diesen Säuren. Über die Bestimmung der Oxyfettsäuren siehe unter „Degras".

Die Asche der Trane, wenn überhaupt solche vorhanden, soll möglichst eisenfrei[1]) sein, da sonst die damit behandelten Leder eine Mißfarbe annehmen. Mitunter enthalten sie beträchtliche Mengen von Eisen in Form des fettsauren Eisens, das nicht in das Leder eindringt und dieses außerdem dunkel färbt.

Ein Zusatz von Baumwollsamenöl zu Tranen bewirkt vermöge des hohen Schmelzpunktes seiner Fettsäuren (34—38° C) eine beträchtliche Erhöhung desjenigen der Fettsäuren eines damit versetzten Tranes: da nun im allgemeinen die Trane mit hohem Schmelzpunkte der Fettsäuren neben hohem spez. Gewicht auch einen beträchtlichen Gehalt an

[1]) Simand, Über eisenhaltige Tran- und Degrassorten. Gerber **16**, 205; 1890.

Oxyfettsäuren aufweisen, den Baumwollsamenöl nicht enthält, so wird man nach Simand aus niedrigem Oxyfettsäuregehalt, geringem spez. Gewichte, wenn nicht älteres Baumwollsamenöl verwendet wurde, dabei hohem Schmelzpunkte der Fettsäuren auf die Anwesenheit von Baumwollsamenöl schließen können. Die Hauptverfälschungsmittel der Trane bleiben aber immer die Vaselinöle.

Der grönländische Dreikronentran ist eine Mischung verschiedener Sorten Tran, hauptsächlich Robbentran und Haifischtran, zuweilen auch Waltran. Der schwedische Dreikronentran ist ein Gemisch verschiedener Robbentrane und Fischtrane.

Ein Tran, der als Lederschmiermittel Verwendung findet, soll keine zu hohe Jodzahl haben, da er sonst infolge von Oxydationsvorgängen ein Ausharzen des Leders veranlaßt (Näheres hierüber unter „Degras"). Trane mit hoher Jodzahl verlieren durch längeres Kochen vor der Verwendung die Neigung zum Ausharzen, weswegen derartige Trane (falls die Jodzahl über 130 liegt) stets zuvor in dieser Weise behandelt werden sollten.

Unter **Seelöwentran** versteht man nach Simand Harzöle (gewöhnlich ordinärster Sorte, spez. Gewicht 0,996), die mit 10—30 % eines stark riechenden Tranes zur Herstellung des Trangeruches versetzt werden.

Klauenöl und Knochenöl. Diese beiden Öle werden namentlich zur Herstellung der Fettlicker zum Fetten von Chromleder verwendet und müssen hierfür zur Vermeidung des Ausschlagens frei von festen Fetten sein. Um diese Bedingung vollständig zu erfüllen, müssen diese Öle kältebeständig sein, d. h. sie dürfen bei niedrigen Temperaturen keine Ausscheidungen geben. Gewöhnlich verlangt man von derartigen Ölen, daß sie bei — 10° C noch kältebeständig sind. Becker[1]) schlägt zur Prüfung hierauf folgendes Verfahren vor: Ein Reagenzglas von 18 mm Weite wird mit einer durch Chlorcalcium und nachfolgende Filtration durch ein trockenes Papierfilter entwässerten Probe des zu untersuchenden Klauenöles beschickt. Es wird ein geprüftes Thermometer mittels durchbohrten Korkes so eingefügt, daß die Thermometerkugel in der Mitte der Ölschicht sich befindet. Dann wird diese Probe zugleich mit einer nicht entwässerten Probe gleicher Art in eine Kältemischung eingesetzt, die die garantierte Mindesttemperatur hat. Das Klauenöl entspricht der ausbedungenen Kältebeständigkeit, wenn es innerhalb einer Stunde vollständig flüssig und klar bleibt.

Moëllon, Degras[2]). Man verstand darunter ursprünglich ein nur bei der Sämischgerbung aus Tran gewonnenes Nebenprodukt, das einen mit Wasser emulsionierten oxydierten Tran darstellt, und das in der Lederindustrie als Lederschmiermittel Verwendung findet; aus guten Erzeugnissen dieser Art darf sich das Wasser selbst bei längerem Stehen nicht abscheiden. Moëllon und Degras enthalten Wasser (etwa

[1]) Collegium **1907**, 393.
[2]) Collegium **1906**, 304.

8—20 v. H.) und 5—20 v. H. eines stickstofffreien (nicht stickstoffhaltigen, wie Simand annahm), diesen Hilfsstoff kennzeichnenden, sich bei der Sämischgerbung bildenden Körpers, den Simand[1]) als „Degrasbildner", Jean[1]) als „harzartigen Stoff" bezeichnete. Fahrion[3]) hat nachgewiesen, daß er aus „Oxyfettsäuren" besteht (bei der Sämischgerbung gehen durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft die ungesättigten Fettsäuren bzw. deren Glyceride in Oxyfettsäuren über), und bezeichnet ihn kurz als „Oxysäuren". Diese Oxyfettsäuren, bzw. ihre Glyceride, befähigen den Tran, sich mit Wasser in sehr vollkommenem Maße zu emulsionieren; diese Eigenschaft ist es, die bedingt, daß der Moëllon und Degras beim Schmieren des Leders sehr leicht in dieses eindringt und sich sehr gleichmäßig in ihm verteilt. Der Moëllon und Degras sind also als wäßrige Emulsionen von mehr oder weniger stark oxydiertem Tran aufzufassen. Sie werden im allgemeinen um so besser sein, d. h. in einer um so besseren Emulsion sich befinden, je höher der Gehalt an Oxyfettsäuren ist; doch ist nach Fahrion hier eine Grenze gesetzt. Bei zu weit gehender Oxydation des Tranes bei der Sämischgerbung (also bei einem sehr hohen Gehalte an Oxyfettsäuren) gehen aus der Haut auch stickstoffhaltige Stoffe in das Produkt über; dieses erhält dann ein sirupartiges gallertiges Aussehen und dringt infolgedessen nur langsam und unvollständig in das Leder ein. Gute Erzeugnisse von Moëllon und Degras bewirken einen gewissen vollen Griff, der mit dem Ausdruck „mollig" bezeichnet wird.

Moëllon oder Degras hat stets eine wesentlich niedrigere Jodzahl als der Tran, aus dem er hervorgegangen ist. Es hängt dies nicht nur mit der bei der Sämischgerbung erfolgten Oxydation, sondern auch mit einer Polymerisation der ungesättigten Fettsäuren zusammen. Diese Erniedrigung der Jodzahl ist insofern von Bedeutung, als dadurch dem Trane oder dessen Umwandlungsprodukten die Neigung, nachträglich im Leder sich zu oxydieren und Ausharzungen zu veranlassen, genommen wird. Nach Fahrion soll die Jodzahl eines Moëllon bzw. Degras (auf wasserfreie Substanz berechnet) möglichst nicht über 100 liegen[4]).

Der bei der Sämischgerbung umgewandelte Tran wird entweder durch starkes Auspressen der mit Tran gewalkten Felle gewonnen (das dabei erhaltene Erzeugnis wird dann als „Moëllon" bezeichnet; französisches oder Preßverfahren) oder mit einer Lösung von kohlensauren Alkalien aus dem Leder ausgewaschen und in eine dünne Emulsion (Afterlauge, Urläuter) übergeführt, aus der alsdann mit H_2SO_4 der „Degras" (Weißgerber-Degras) ausgeschieden wird (deutsches Verfahren). Sehr häufig findet auch eine Verbindung beider Verfahren statt. Der Moëllon ist immer mehr oder weniger flüssig, der Weißgerberdegras

---

[1]) Simand, Zur Degrasanalyse. Gerber 16, 243; 1890.

[2]) Jean, Moniteur scientifique, 15, 889.

[3]) Fahrion, Die Theorie des Sämischprozesses. Zeitschr. f. angew. Chem. 4, 6; 1891. Zur Kenntnis der Trane und des Degras. Chem.-Ztg. 17, 521; 1893.

[4]) Fahrion, Zur Hüblschen Jodadditionsmethode. Chem.-Ztg. 15, Nr. 98; 1891 und 16, Nr. 49; 1892.

ist gewöhnlich dickflüssiger infolge eines Gehaltes an Seife (auf wasserfreies Produkt bezogen 3—4 v. H.) und an Lederfasern. Im Handel werden diese Bezeichnungen nicht mehr streng auseinandergehalten.

Wasser im Moëllon und Degras. Nach Fahrion werden 2—3 g in einem Platintiegel ohne Deckel abgewogen, und das Wasser wird ohne weiteres mit einer kleinen Bunsenflamme, die man vorsichtig unter dem Tiegel hin und her bewegt, weggekocht. Der Punkt, bei dem alles Wasser fort ist, zeigt sich durch ein leises Knistern und ein kleines Rauchwölkchen an und kann bei einiger Übung sehr genau beobachtet werden. Der Wassergehalt schwankt bei den Erzeugnissen nach französischem Verfahren von etwa 8—20 v. H. und bei den Weißgerberdegrassorten von etwa 20—40 v. H.; über 25 v. H. ist jedoch schon nicht mehr als normal zu bezeichnen.

Asche. Der von der Wasserbestimmung herrührende Rückstand wird vorsichtig verascht und die Asche gegebenenfalls auf die näheren Bestandteile geprüft. Die Aschenmenge beträgt beim Degras nach dem Preßverfahren einige hundertstel Hundertteile, bei Weißgerberdegras bis zu 3 v. H. Die Asche von Moëllon besteht zum größten Teile aus Kalk, bei Weißgerberdegras neben Sulfaten aus beträchtlichen Mengen Calciumcarbonat (von Kalkseife herrührend) und Natriumcarbonat (von Natronseife herrührend). Degrasasche darf kein Eisenoxyd (herrührend von Eisenseife) enthalten.

In Petroläther unlösliche Stoffe (Seife, Lederfasern, Schmutz usw.):

Man löst 20 g des entwässerten Degras bei mäßiger Wärme in etwa 150 ccm Petroläther, filtriert durch ein gewogenes, zuvor getrocknetes Asbestfilterrohr, wäscht den Rückstand mehrmals mit Petroläther nach, trocknet und wägt. Diese Stoffe bestehen meist aus Lederfasern, Schmutz und Seife. Ihre mineralischen Bestandteile müssen nach einer besonderen Veraschung abgezogen werden.

Unverseifbares: Diese Methode ist bei Besprechung der Trane aufgeführt worden (S. 351 u. 352).

Oxyfettsäuren (nach Fahrion): Diese Bestimmung beruht darauf, daß die freien Oxyfettsäuren in Petroläther unlöslich sind. 10 g Degras werden mit etwa 7 g Ätzkali, das in etwa 10 ccm Wasser gelöst und mit etwa 50 ccm Alkohol versetzt worden ist, in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade unter beständigem Umrühren verseift. Ist der Alkohol vollständig vertrieben, so wird der Schaleninhalt in etwa 100 ccm heißem Wasser gelöst, in einen Scheidetrichter gespült und die Seife mit einem geringen Überschusse von verdünnter Schwefelsäure (1 Teil Schwefelsäure und 4 Teile Wasser) oder Salzsäure zersetzt. Nach dem Erkalten wird mit Petroläther, der keine über 70° C siedende Bestandteile enthalten darf, 5 Minuten kräftig durchgeschüttelt. Hat sich nach mehrstündigem Stehen der Petroläther klar von dem Wasser getrennt, so läßt man letzteres unten ablaufen, wobei sich die Oxyfettsäuren an die Gefäßwandungen anlegen. Man kann alsdann den Petroläther, ohne daß Oxyfettsäuren mitgerissen werden, durch die obere

Öffnung des Scheidetrichters abgießen. Man wäscht die Oxyfettsäuren noch mehrmals mit kleinen Mengen Petroläther, bei Gegenwart von Wollfett, das sich meist durch ein Trübwerden der Petrolätherlösung zu erkennen gibt, auch mit warmem Petroläther durch leichtes Schwenken, ohne den Stopfen aufzusetzen, bis alle Fettsäuren entfernt sind, löst die Oxyfettsäuren in wenig heißem Alkohol, verdampft die filtrierte Lösung in einer gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade und bringt die Schale nach einstündigem Trocknen bei 105° C zur Wägung. Zur Bestimmung der Oxyfettsäuren kann man auch die bei der Ermittlung des Unverseifbaren nach dessen Ausschütteln hinterbleibende Seifenlösung benutzen.

Mineralsäuren. Reagiert der Degras stark sauer, so kocht man 25 g mit 200 ccm H_2O aus, läßt erkalten, trennt die beiden Schichten mittels eines Scheidetrichters, ermittelt in einem Teile der wäßrigen Schicht die Natur der Säure (meist Schwefelsäure) und titriert einen anderen aliquoten Teil mit Normallauge.

Freie Fettsäuren. Man ermittelt die Säurezahl in üblicher Weise und rechnet alsdann auf Hundertteile Ölsäure um (unter Berücksichtigung eines event. Gehaltes an Mineralsäure)

Fette und Öle. Die vom Unverseifbaren und den Oxyfettsäuren befreite Lösung der Fettsäuren wird zur Entfernung der Mineralsäuren mit Wasser gewaschen und der Petroläther abdestilliert. Die so gewonnenen Fettsäuren können auf Verseifungszahl, Jodzahl, Schmelzpunkt, Erstarrungspunkt usw. weiter untersucht werden, um Anhaltspunkte für die in dem Degras enthaltenen Fette zu erhalten.

Dichtebestimmung des wasserfreien Degras nach Simand. Man erwärmt den Degras vorsichtig auf 105° bis zur Entfernung des Wassers, behandelt den Rückstand nach dem Erkalten mit Petroläther (letzteren muß man zur Entfernung von Seife mit salzsäurehaltigem Wasser ausschütteln; die Salzsäure entfernt man durch Waschen mit Wasser) und filtriert; nach Abdestillieren des Petroläthers erhält man die Fette des Degras. Diese sind bei gewöhnlicher Temperatur stets flüssig, und nur einige scheiden erst nach längerer Zeit feste Bestandteile ab. Mit dem Gehalte an Oxyfettsäuren steigt das spez. Gew. sehr rasch, der Brechungsexponent weniger. Simand teilt folgende hierauf bezügliche Beispiele mit:

	Spez. Gew.	Oxyfettsäuren	Brechungsexponent	Schmelzpunkt der Fettsäuren	Asche
1.	0.9603	16.65 v. H.	1.474	30.5—31° C	0.078 v. H.
2.	0.9749	18.53 -	1.480	33.5—34° -	0.025 -
3.	0.9785	18.39 -	1.478	34.5—35° -	0.062 -
4.	0.9915	23.83 - [1]	1.486	34.0—34.5° C.	0.019 -

Die bei 2 und 4 zur Fabrikation verwendeten Trane hatten das spez. Gew. 0,9269 bzw. 0,9294, enthielten 1,18 v. H. bzw. 1,47 v. H. Oxyfettsäuren; der Schmelzpunkt der Fettsäuren lag bei 31—31,5° C.

[1]) Diese Zahlen rühren von einer Probe einer böhmischen Degrasfabrik her und sind die höchsten, die Simand je gefunden.

Eitner[1]) hat auch Untersuchungen nach dieser Richtung hin ausgeführt.

Seit einer Reihe von Jahren werden künstliche Degras hergestellt, die nicht auf dem Wege der Sämischgerbung, sondern durch Oxydation von Tran (durch Einleiten von Luft in der Wärme oder mit Hilfe anderer Oxydationsmittel) und nachheriges Emulsionieren mit Wasser erzeugt werden. Gehen derartige Erzeugnisse aus guten Rohstoffen hervor und sind sie genügend oxydiert und emulsioniert, so sind sie ebenso gut verwendbar und ebenso wertvoll wie natürlicher Moëllon und Degras. Außer diesen kommt im Handel eine große Anzahl mit billigen Fetten vermischter Erzeugnisse vor. Man geht hierbei von einem natürlichen oder von einem künstlichen Degras aus und gibt diesem Zusätze von Tran, Talg, Palmkernfett, Kokosfett, Wollfett, Vaseline, Vaselinölen, Harzölen, Kolophonium und dergl. mehr.

Ein beträchtlicher Zusatz von Talg erhöht den Schmelzpunkt der Fettsäuren, ein solcher von Kokos- oder Palmkernfett die Verseifungszahl, die bei normalem Degras (bezogen auf wasserfreie Substanz) etwa ebenso hoch oder nur wenig höher wie bei Tranen liegt.

Vaseline, Vaselinöle und Harzöle werden in der gleichen Weise wie bei Tranen bestimmt.

Zur Bestimmung des Wollfettes[2]) werden 5—6 g Degras in üblicher Weise verseift, die Fettsäuren aus der Seifenlösung abgeschieden und mit Äther behandelt. Diese Ätherlösung wird im gewogenen Kolben abgetrieben, der Rückstand mit der $1\frac{1}{2}$ fachen Menge Essigsäureanhydrid 1—2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, mit Wasser versetzt und zur Entfernung der Essigsäure mehrmals mit Wasser ausgekocht; man trocknet nachher und löst die acetylierten Fettsäuren, den Essigsäure-Cholesterylester usw. in der 15fachen Menge Alkohol (75—150 ccm) in der Kochhitze auf und kühlt wieder ab. Es scheidet sich der in der Kälte sehr schwer lösliche und beinahe vollständig wieder ausfallende Essigsäure-Cholesterylester ab, der abfiltriert, noch zweimal aus der 15 fachen Menge Alkohol umkrystallisiert (zur möglichst vollständigen Entfernung des Vaselinöles) und alsdann in Äther gelöst wird; der Äther wird abdestilliert und der Rückstand gewogen. Wollfett liefert im Mittel aus unter sich allerdings sehr stark abweichenden Zahlen (9,59 bis 18,71 v. H.) 14,05 v. H. Cholesterinester. Multipliziert man das Gewicht des Esters mit 7, so erhält man in ganz roher Annäherung den Wollfettgehalt.

Ein Gehalt an Wollfett ist nach Simand an der glänzenden Oberfläche des erstarrten Fettes oder, wenn dieses nicht erstarrt, an der glänzenden, nicht krystallinischen Oberfläche der nach dem Verseifen abgeschiedenen Fettsäuren kenntlich. Auch tritt, namentlich beim Reiben auf der Handfläche, der charakteristische Geruch des Wollfettes hervor.

---

[1]) Gerber 19, 243, 257; 1893.

[2]) Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, 5. Aufl., S. 434.

Zur Bestimmung des Kolophoniums (Harz) wird die von der Ermittlung des Unverseifbaren herrührende Seifenlösung mit Salzsäure zerlegt und ausgewaschen; auf diese Weise erhält man ein Gemisch der Harz- und Fettsäuren, in dem die Harzsäuren nach Twitchell[1]) ermittelt werden. Dieses Verfahren beruht auf der Eigenschaft der Fettsäuren, bei Einwirkung von Salzsäuregas auf ihre alkoholischen Lösungen in die Äthylester überzugehen, während Harzsäuren unter den gleichen Verhältnissen sich nicht verändern.

Nach den Beschlüssen des „Internationalen Vereins der Lederindustrie-Chemiker" sollen die Untersuchungsergebnisse der Fette nach folgendem allgemeinen Schema angegeben werden:

Wasser
Mineralstoffe
Unlösliches in Petroläther, aschefrei (Nichtfett)
Lösliches in Petroläther { Unverseifbares / Verseifbares

Außerdem werden die sonst noch ermittelten Konstanten, bei Degras und dergl. auch der Gehalt an Oxyfettsäuren aufgeführt.

Vaselinöle. Mineralöle[2]), die in der Lederindustrie als Ersatzmittel Verwendung finden, sollen bei 15° C eine Dichte zwischen 0,88 und 0,90 haben, beim Abkühlen auf tiefere Temperaturen (— 10°) während 1—2 Stunden nur dickflüssig werden und auf keinen Fall beträchtliche Mengen von Paraffin ausscheiden; sie müssen frei von Schwefelsäure sein; man bestimmt diese durch Ausschütteln mit warmem Wasser und Glasperlen. Verfälschungen mit Harzölen erkennt man an der höheren Dichte und dem höheren Brechungsexponenten.

Seifen. Die Seifen dienen zur Herstellung der in der Zurichterei des Oberleders erforderlichen Seifenschmieren und besonders in der Chromgerberei zur Erzeugung der Fettlicker, mit Hilfe von Seife und Alkalicarbonaten hergestellte wäßrige Fettemulsionen. Ein Gehalt an freiem Alkali ist hierbei nicht nachteilig, weil die Seifen in der Regel mit Ölen, die freie Fettsäuren enthalten, zusammenkommen. Zur Vermeidung von Ausschlägen usw. sollen die Seifen möglichst frei von festen Fettsäuren und aus nicht trocknenden Ölen, am besten aus Olivenöl, hergestellt sein. Über die nähere Untersuchung der Seifen vgl. auch Bd. III.

V. Überwachung des Betriebes.

Die **Stickstoffbestimmung** nach dem leicht auszuführenden Kjeldahlschen Verfahren bildet in fast allen Stufen der Gerbung ein sehr wertvolles Hilfsmittel der Betriebsüberwachung. In der Weiche, den Äschern und Gerbebrühen läßt sich auf diese Weise die in Lösung gegangene Hautsubstanz und in der in Gerbung befindlichen Haut sowie im fertigen

[1]) Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, 5. Aufl., S. 247.
[2]) Simand, Über Vaselinöle als Lederschmiermittel. Gerber 16, 193; 1890.

Leder (vgl. die Untersuchung des Leders) der Grad der Gerbung bestimmen. Nach den Untersuchungen v. Schroeders und Paeßlers haben die Häute der namentlich für die Gerberei in Betracht kommenden Tiere: Rind, Kalb, Roß und Schwein in der wasser-, asche- und fettfreien Hautsubstanz einen für praktische Zwecke als fest anzunehmenden N-Gehalt von 17,8 v. H., so daß zur Ermittlung der Hautsubstanzmenge die gefundene N-Menge mit 5,62 zu multiplizieren ist.

Zur Ausführung des Kjeldahlschen Verfahrens hat sich am besten die Form bewährt, bei der der zu untersuchende Stoff mittels 15 ccm konz. Schwefelsäure unter Zusatz von 0,7 g met. Quecksilber aufgeschlossen wird. Näheres über die Ausführung: „Künstliche Düngemittel", Bd. II, S. 1. Man verwendet je nach der Höhe des N-Gehaltes 0,5—1 g des zu untersuchenden Stoffes. Das Aufschließen muß so lange fortgesetzt werden, bis die Lösung vollständig farblos ist. Zur Beschleunigung empfiehlt es sich, eine Schwefelsäure zu verwenden, die im Liter 200 g Phosphorsäureanhydrid enthält.

Soll in Flüssigkeiten der N-Gehalt ermittelt werden, so müssen diese vor dem Aufschließen unter Zusatz von wenig Schwefelsäure zur Bindung des Ammoniaks und unter Zugabe von etwas Eisenvitriol zur Zerstörung der Salpetersäure zur Trockne verdampft werden.

Zur Prüfung auf gelöste Eiweißkörper im Weichwasser oder in der Äscherbrühe kann man das von Jolles[1]) angegebene Verfahren anwenden: Die filtrierte Brühe wird mit klarer Chlorkalklösung versetzt und hierauf angesäuert, wobei die Eiweißkörper als flockiger Niederschlag ausfallen. Diese können alsdann gewichtsanalytisch oder nach Kjeldahl quantitativ bestimmt werden. Eitner[2]) empfiehlt an Stelle des Chlorkalkes das Natriumhypochlorit. Nach Eitner können die in der Äscherbrühe gelösten eiweißartigen Stoffe als a) an Kalk gebundene lösliche Hautsubstanz, b) kalkfreie lösliche Hautsubstanz und c) veränderte Hautsubstanz (Peptone) vorhanden sein und durch Fällen mit Kohlensäure (a), mit Essigsäure (b) und mit unterchloriger Säure (c) voneinander getrennt werden.

Stiasny[3]) bestimmt die in Weichen oder Äschern gelöste Hautsubstanz nach einem Verfahren, das darauf beruht, daß man gleiche Mengen der zu prüfenden Brühe mit und ohne Formalinzusatz titriert und den Unterschied der verbrauchten Mengen als Maß für die vorhandenen gelösten Hautstoffe ansieht. Sulfide usw. müssen durch Zusatz von überschüssigem Zinksulfat vorher ausgefällt werden. Dieses Verfahren hat den Vorzug der schnellen Ausführbarkeit, aber den Nachteil, daß man keine absoluten Werte, sondern nur Verhältniszahlen erhält.

Die Wirkung des Äschers beruht auf seinem Gehalt an Ätzkalk, Ammoniak (durch Zerlegung von Hautsubstanz hervorgegangen), Sul-

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 29, 406; 1890.
[2]) Gerber 21, 157, 169; 1895.
[3]) Collegium **1908**, 371.

fiden und Enzymen. Die Bestimmungen des Gehalts an Ätzkalk und Ammoniak können miteinander vereinigt werden, indem man aus der klar filtrierten Äscherbrühe das Ammoniak in vorgelegte $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure abdestilliert und die überschüssige Säure zurücktitriert, während im Destillationsrückstande das Calciumhydroxyd unter Zusatz von Phenolphtalein mit $^1/_{10}$ N.-Säure bestimmt wird.

Gerbebrühen. Zur Überwachung der frischen wie gebrauchten Gerbebrühen bedient man sich in den Gerbereien meist der Brühmesser, um mit ihrer Hilfe die Brühenstärken zu bestimmen und untereinander zu vergleichen (außergewöhnliche Brühen, wie z. B. die Eintreibfarben, das sind längere Zeit gebrauchte Brühen, in die die Häute zur Angerbung kommen, läßt man außer Betracht, weil bei diesen wegen der starken Anhäufung der Nichtgerbstoffe es nicht angängig ist, aus der Stärke einen auch nur annähernd sicheren Schluß auf den Gerbstoffgehalt zu ziehen). Man verwendet hierzu die gebräuchlichen Aräometer aus Glas oder Metall, entweder solche mit einer beliebigen Gradeinteilung oder mit der Gradeinteilung nach Baumé oder solche, bei denen je ein Teilstrich (ein Grad) einem Unterschied von 0,001 im spez. Gewicht entspricht (z. B. 25° am Brühmesser = 1,025 spez. Gewicht). Die letzteren Grade bezeichnet man in England und Amerika als Barkometer-Grade (den Brühmesser selbst als Barkometer); Eitner nennt sie Grade Eitner. Aus den Ablesungen des Brühmessers einen Schluß auf den Gerbstoffgehalt zu ziehen[1]), ist nur bei frischen und bei solchen Brühen möglich, die aus denselben Rohstoffen oder Rohstoffgemischen hergestellt sind; bei gebrauchten Brühen ist ein Vergleich zulässig, wenn sie eine gleiche Behandlung erfahren haben (im allgemeinen wird man bei Brühen ein und desselben Farbenganges aus den Graden auf den relativen Gerbstoffgehalt schließen und diese Brühen miteinander vergleichen können; bei Brühen aus verschiedenen Gerbereien und aus verschiedenen Farbengängen ist dies meist nicht ohne weiteres möglich). Schon in frischen Brühen aus demselben Gerbemittel schwankt je nach seiner Herkunft und Güte das Verhältnis zwischen Gerbstoff und Nichtgerbstoff, noch mehr ist dies bei verschiedenartigen Gerbemitteln der Fall, wie eine von Paeßler ausgeführte Versuchsreihe zeigt (vgl. folgende Zusammenstellung).

100 ccm Brühe von 2° Bé = 1,014 spez. Gew. = 14° Barkometer enthalten:

Aus:	Gerbstoff g	Nichtgerbstoff g
Sumach	1,9	1,4
Fichtenrinde	2,1	1,7
Dividivi	2,2	1,1
Eichenrinde	2,2	1,2
Eichenholz-Auszug	2,3	1,4
Myrobalanen	2,3	1,0

[1]) Paeßler, Die Zusammensetzung der aus verschiedenen Gerbmaterialien und Gerbeextrakten hergestellten Brühen von gleicher Konzentration. „Collegium“, Wissenschaftl.-techn. Beilage des „Ledermarkt“, **1904**, 116 ff.

Aus:	Gerbstoff g	Nichtgerbstoff g
Valonea	2,5	0,9
Trillo	2,5	0,8
Kastanienholz-Auszug	2,5	1,2
Knoppern	2,5	0,8
Gambir	2,6	1,0
Mimosenrinde	2,9	0,6
Quebracho-Auszug, kaltlöslich	3,1	0,6
Mangrovenrinde	3,4	0,5
Quebracho-Auszug, regulär	3,8	0,3
Quebrachoholz	3,9	0,3

Aus dieser Zusammenstellung ist zu folgern, daß eine genaue Bewertung der Gerbebrühen nur durch die Bestimmung des Gerbstoffgehaltes erfolgen kann.

Frische Brühen, d. h. solche, die durch Auslaugen von frischen Gerbemitteln mit Wasser erhalten worden sind, also noch keine durch Gärung entstandene Säuren enthalten, werden genau wie Extrakte untersucht. Es sind hierbei die Mengenverhältnisse zu berücksichtigen, die für die Untersuchung der Gerbemittel und Gerbstoffauszüge vorgeschrieben sind.

Gebrauchte Gerbebrühen, d. h. solche, die freie Säuren (durch Gärung[1]) gebildet oder durch Zusatz von organischen Säuren oder Mineralsäuren) enthalten, sind unter allen Umständen nach der vom „Internationalen Verein der Lederindustrie-Chemiker" vereinbarten Hautpulver-Schüttelmethode zu untersuchen, da die Säuren, die vom Hautpulver teilweise aufgenommen werden, bei dieser Methode das Ergebnis in geringerem Grade beeinflussen als bei der Filtermethode.

Weiß[2]) schlägt übrigens vor, die Brühen nach gewichtsanalytischem Verfahren zu untersuchen, aber bei den Rückständen (Gesamt-Rückstand und Nichtgerbstoffe) die Menge der Säure zu bestimmen (s. unter Säurebestimmung) und diese alsdann in Abzug zu bringen; säurefreier Gesamt-Rückstand minus säurefreie Nichtgerbstoffe ergibt die Menge der gerbenden Stoffe. Es wird hierdurch vermieden, daß die von dem Hautpulver aufgenommene Säure als Gerbstoff bestimmt wird.

Außer Gerbstoff- und Nichtgerbstoffgehalt wird in gebrauchten Brühen häufig auch der Gehalt an Gesamtsäure sowie an flüchtiger und nichtflüchtiger Säure bestimmt. Von den durch Gärung gebildeten Säuren ist, wie Wladika[3]) nachgewiesen hat, die flüchtige Säure im wesentlichen Essigsäure, die nichtflüchtige in der Hauptsache Milchsäure.

Zur **Säurebestimmung (Gesamtsäure)** dienen folgende Verfahren:

Verfahren von Procter[1]). Dieses einfache Verfahren besteht darin, daß man aus einer Bürette zu der klar filtrierten Brühe so

---

[1]) Andreasch, Gärungserscheinungen in Gerbebrühen. Gerber 1895—1897, Bd. 21—23.

[2]) Gerber **21**, 63, 64; 1895.

[3]) Gerber **16**, 3, 15, 28, 61; 1890.

[4]) Sitzungsbericht der chemischen Gesellschaft in Newcastle on Tyne, 27. März 1879.

lange Kalkwasser von bekanntem Gehalte zufließen läßt, bis eine bleibende Trübung von Kalktannat entsteht. Die Brühen dürfen nicht zu dunkel sein; sie müssen in solchen Fällen verdünnt werden. Die Kohlensäure, die in den meisten, namentlich in nicht zu alten Brühen vorhanden ist, wird, soweit sie nicht beim Schütteln entweicht, hierbei ebenfalls bestimmt. Man kann die Kohlensäure durch Zugabe von Kochsalz und starkes Schütteln vor dem Titrieren entfernen.

Verfahren nach Koch[1]), abgeändert von Paeßler und Spanjer[2]). Man mißt 25 ccm der klar filtrierten Brühe in ein Erlenmeyer-Kölbchen und versetzt mit 25 ccm Gelatinelösung (man löst 5—6 g reinste Gelatine in 1 Liter heißem Wasser auf und filtriert die Lösung nach dem Erkalten). Es muß sich hierbei der Niederschlag gut und rasch in Form von Flocken absetzen; ist dies nicht der Fall, so ist die Ausfällung des Gerbstoffes mit einer verdünnteren Gelatinelösung auszuführen (bei schwachen Gerbebrühen genügt meist eine Gelatinelösung von 2 g im Liter). Man titriert alsdann ohne zu filtrieren mit Barythydrat- oder Kalihydratlösung von bekanntem Gehalte und ermittelt den Endpunkt durch Tüpfeln auf empfindlichem Lackmus- oder Azolithminpapier. Der Säuregehalt der Leimlösung muß besonders ermittelt und von dem Verbrauch an Lauge abgezogen werden. Der Gehalt an Gesamtsäure wird als Essigsäure in 100 ccm Brühe angegeben.

Hoppenstedt[3]) hat vorgeschlagen, den Gerbstoff mit neutraler Chininlösung auszufällen und im Filtrat die freien Säuren mit $^1/_{10}$ N-Lauge zu titrieren. Nach Bennett und Wilkinson[4]) zeigt dieses Verfahren soviel Ungenauigkeiten, daß seine Anwendung nicht empfehlenswert ist.

Bestimmung der flüchtigen und nichtflüchtigen Säure. 100 ccm der zu untersuchenden Brühe werden im Wasserdampfstrome unter Anwendung eines Destillationsaufsatzes und eines Abflußkühlers so der Destillation unterworfen, daß in einem Zeitraume von $^3/_4$—1 Stunde 300 ccm Destillat erhalten werden und hierbei die Brühe selbst bis auf etwa 20 ccm eingeengt wird. In einem aliquoten Teile des Destillates wird der Gehalt an flüchtiger Säure unter Zusatz von Phenolphtalein als Indikator durch Titrieren bestimmt und als Essigsäure berechnet. Zieht man von der Gesamtsäure die flüchtige Säure ab, so erhält man die nichtflüchtige Säure, die man durch Multiplikation mit 1,5 auf Milchsäure umrechnet. Der Gehalt an letzterer kann unter Weglassung der Bestimmung der Gesamtsäure auch in der Weise ermittelt werden, daß man den obigen Destillationsrückstand nach dem Erkalten genau auf 100 ccm auffüllt, in einem aliquoten Teile den Gehalt an nichtflüchtiger Säure genau wie bei der Bestimmung der Gesamtsäure durch Titrieren

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. **264**, **265**, **267**; 1887 und **269**; 1888.

[2]) Deutsche Gerberzeitung **1899**, Nr. 76 u. 77. Zeitschr. f. angew. Chem. **12**, Heft 27; 1899. Deutsche Gerberzeitung **1900**, Nr. 45, 50—53 u. 55. Collegium **1903**, S. 10 ff.

[3]) Collegium **1907**, S. 77.

[4]) Collegium **1907**, S. 441.

und Tüpfeln findet und nach Abzug der Acidität der Leimlösung als Milchsäure berechnet.

Gebrauchte Gerbemittel. Zur Ermittlung der Ausnutzung der Gerbemittel werden diese nach ihrer Verwendung daraufhin untersucht, wieviel Gerbstoff zurückgeblieben ist. Um diesen Gerbstoffgehalt zu bestimmen, werden die Gerbemittel getrocknet, gemahlen und alsdann genau wie frische Gerbemittel, nur mit größerer Einwage und nach dem Eindampfen der extrahierten Lösung bis zur vorschriftsmäßigen Stärke, untersucht. Die Zusammensetzung ist auf den lufttrocknen Zustand der Gerbemittel anzugeben. Um den Gehalt an rückständigem Gerbstoff mit dem im frischen Gerbemitel vorhandenen Gehalt in zutreffender Weise zu vergleichen, muß man den Gerbstoffgehalt des ausgelaugten Materials auf eine gleiche Gewichtsmenge des frischen Materials umrechnen, indem man den gefundenen Gerbstoffgehalt mit dem Gehalt des ursprünglichen Materials an Unlöslichem multipliziert und mit dem Gehalt des ausgelaugten Materials an Unlöslichem dividiert.

VI. Untersuchung des Leders[1]).

Probeentnahme. Zur Erzielung eines richtigen Durchschnittsmusters soll man nicht nur ein einziges beliebiges Stück aus einer Haut, sondern mehrere Stücke, die von verschiedenen Stellen, wie vom Kern, Hals und vom Bauch, und aus mehreren Häuten herrühren, verwenden. Die einzelnen Teile einer Haut unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung (namentlich infolge der ungleichen Stärke) nicht unwesentlich. Für die Untersuchung muß das Leder zunächst in kleine Stücke geschnitten und alsdann auf einer geeigneten Mühle zu einem wolligen Pulver vermahlen werden. Ist das Vermahlen bei sehr stark gefetteten Ledern oder in anderen Ausnahmefällen nicht angängig, so muß das Leder auf jeden Fall in möglichst kleine Stücke geschnitten werden.

a) Lohgares Leder[2]).

Wasserbestimmung. 10 g des gemahlenen Leders werden im Trockenschrank bei 100—105° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Zusammensetzung des Leders wird, wenn es nicht ausdrücklich anders verlangt wird, nach dem Vorschlage von Schroeders[3]) auf den durchschnittlichen Wassergehalt, welcher der betreffenden Lederart als Jahresmittel zukommt, umgerechnet. Diese Jahresmittel sind von von Schroeder festgestellt worden; der durchschnittliche Wassergehalt

[1]) Paeßler, Die Untersuchungsmethoden des lohgaren und des chromgaren Leders. Selbstverlag des Verfassers. 1904.

[2]) Der Gang der Untersuchung wurde zuerst veröffentlicht in der Arbeit: von Schroeder und Paeßler, Finden während des Gerbprozesses Hautzersetzungen statt? Dinglers polyt. Journ. **289**, 1893.

[3]) von Schroeder, Untersuchungen über den Wassergehalt des lufttrocknen lohgaren Leders. Dinglers polyt. Journ. **293**, 1894.

der ungefetteten Leder (Sohlleder, Vacheleder, Brandsohlleder) beträgt 18,0 v. H. und derjenige der gefetteten Leder (Riemenleder, Zeugleder, Blankleder, Geschirrleder, Oberleder) ist abhängig von dem Fettgehalt des Leders und kann nach folgender Formel berechnet werden:

$$W = \frac{1800\,(100 - F)}{8200 + 18\,(100 - F)},$$

wobei W den durchschnittlichen Wassergehalt und F den Fettgehalt in der Ledertrockensubstanz bedeutet.

Zur Beurteilung des Wassergehaltes von lufttrocknem Leder, das eine normale Lagerung gehabt hat, gilt folgendes:

Wenn der durchschnittliche Wassergehalt des ungefetteten lohgaren Leders mit 18 v. H. angenommen werden muß, so wird er in der trocknen und warmen Jahreszeit bis auf etwa 15,5 v. H. heruntergehen, in der feuchten kalten Jahreszeit dagegen etwa bis auf 20,5 v. H. steigen, so daß die Schwankung im Laufe des Jahres rund $\pm$ 2,50 v. H. beträgt. Für das gefettete Leder ergeben sich die durchschnittlichen Wassergehalte aus dem Fettgehalte der Ledertrockensubstanz; die Schwankungen sind im allgemeinen im Laufe des Jahres etwas geringer und betragen etwa $\pm$ 2 v. H.

Bei Ledern, die bei hoher Temperatur getrocknet werden, wie bei den österreichischen Terzen, ist der Wassergehalt gewöhnlich niedriger, da diese Leder auch bei längerem Lagern nicht wieder den Wassergehalt anderer Leder erreichen.

Bestimmung der Mineralstoffe (Asche). 10 g Leder werden in einer Platinschale bei Dunkelrotglut vorsichtig und vollständig verascht, nötigenfalls unter Zuhilfenahme von Ammonnitrat. Der Mineralstoffgehalt normaler Leder (bezogen auf lufttrocknes Leder) schwankt etwa zwischen 0,25 und 1,6 v. H. und liegt bei geschwitzten Ledern naturgemäß niedriger als bei gekälkten. Ein Gehalt von mehr als 1,2 v. H. deutet meist auf schlechte Durchführung der Reinmachearbeiten (ungenügende Entfernung des aus dem Äscher herrührenden Kalkes) oder auf die Verwendung mineralstoffreicher Gerbstoffauszüge (sulfitierte Auszüge) oder auf Zusatz von Magnesiasalzen zu den Gerbebrühen zur Beschleunigung der Gerbung oder auf eine Appretur des Leders mit Mineralstoffen (Ton oder dergl.) und ein solcher von über 2,0 v. H. bereits auf eine Beschwerung mit Mineralstoffen hin. Im Falle von Beschwerungen wird diese Grenze meist wesentlich überschritten, so daß zuweilen ein Mineralstoffgehalt von 20 v. H. gefunden wird. In solchen Fällen gibt eine qualitative Untersuchung der Asche Aufschluß über die Art der Beschwerung, woran sich dann die quantitative Bestimmung anzuschließen hat. Von mineralischen Beschwerungsmitteln kommen namentlich in Betracht: Chlorbaryum, Baryumsulfat (erst im Leder durch Umsetzung gebildet), seltener Kochsalz, schwefelsaure Magnesia, Bleisalze (salpetersaures oder essigsaures Blei).

Bestimmung des Fettgehaltes. 20 g Leder werden im Soxhletschen Extraktionsapparat 3—4 Stunden mit Schwefelkohlenstoff aus-

gezogen; die Menge des Fettes wird dann in bekannter Weise ermittelt. Die Bestimmung des Fettgehaltes hat auch bei nicht gefettetem Leder zu erfolgen, weil dieses von Natur aus Fett, sogen. Blößenfett, enthält. Der Fettgehalt der ungefetteten Leder schwankt etwa innerhalb der Grenzen 0,2—1,2 v. H.; bei Vacheleder, das meist schwach abgeölt (mit Leinöl oder Tran) wird, geht er zuweilen bis zu 3 v. H. hinauf. Schaffelle haben meist einen höheren natürlichen Fettgehalt.

Bestimmung des Auswaschverlustes bzw. des Gehaltes an auswaschbarem Gerbstoff und Nichtgerbstoff. Jedes lohgare Leder enthält eine gewisse Menge an Stoffen (Gerbstoff und Nichtgerbstoff), die durch Wasser von gewöhnlicher Temperatur ausgelaugt werden können, und die wir unter der Bezeichnung „Auswaschverlust" zusammenfassen. Zu ihrer Bestimmung wird das entfettete und von Schwefelkohlenstoff befreite Lederpulver in den Kochschen Extraktionsapparat (siehe unter „Gerbmaterialien" S. 320 f.) unter Weglassung von Sand eingefüllt; nachdem es etwa 12 Stunden mit Wasser eingeweicht gestanden hat, erfolgt die Auslaugung bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden auf genau 1000 ccm, die alsdann filtriert werden. 200 ccm dieser Lösung (entsprechend 4 g Leder) werden in einer Platinschale eingedampft, der Rückstand wird bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, gewogen, verascht und wiederum gewogen; man erhält so die Menge des organischen Auswaschverlustes. Beschwerungen mit löslichen Mineralstoffen, wie Chlorbaryum, Kochsalz usw., werden auch auf diesem Wege nachgewiesen. 500 ccm der Lösung (entsprechend 10 g Leder) werden zur Bestimmung der Nichtgerbstoffe auf 125 ccm eingeengt und in diesen der Gerbstoff wie bei dem vereinbarten Verfahren der Gerbstoffbestimmung mit Hilfe von Hautpulver entfernt (siehe S. 320). 50 ccm des Hautfiltrates werden eingedampft und der Rückstand in üblicher Weise behandelt; der Rückstand wird schließlich verascht, und man findet so die Menge der organischen Nichtgerbstoffe. Der Gerbstoff ergibt sich aus der Differenz: Auswaschverlust (aschefrei) minus Nichtgerbstoffe (aschefrei).

Der organische Auswaschverlust ist bei den verschiedenen Lederarten sehr ungleich und beträgt bei normalen unbeschwerten Ledern (lufttrocken):

bei Sohlleder und Vacheleder	etwa	3—20 v. H.
- Riemenleder	-	3—10 -
- Oberleder	-	3—10 -

Leder, die mit sehr starken Brühen ausgegerbt sind, zeigen hohe Auswaschverluste; man kann deswegen aus der Höhe des Auswaschverlustes in manchen Fällen einen Schluß auf das zur Herstellung des Leders benutzte Gerbeverfahren ziehen. Die höchsten Auswaschverluste sind bei den norddeutschen Sohlledern, bei den englischen Vacheledern und bei den österreichischen Knoppern- und Valoneenterzen zu finden.

Die Trennung des Auswaschverlustes in Gerbstoff und Nichtgerbstoff führt auch zur Erkennung und zum Nachweise von Beschwerungen mit organischen Stoffen, wie Zucker, Glycerin und dergl. (die am

häufigsten vorkommende Beschwerung ist die mit Stärkezucker). Ergibt sich ein Vorherrschen des Nichtgerbstoffes gegenüber dem Gerbstoff (in unbeschwerten Ledern ist die Menge des auswaschbaren Gerbstoffes mindestens ebenso hoch als die Menge des Nichtgerbstoffes), so ist Beschwerung anzunehmen; man muß dann eine quantitative Zuckerbestimmung ausführen (Nähreres hierüber unten bei der Zuckerbestimmung).

Bestimmung der Hautsubstanz und des gebundenen Gerbstoffes. Man macht hierbei von der Tatsache Anwendung, daß die Hautsubstanz einen bestimmten Stickstoffgehalt hat, und daß die übrigen Bestandteile stickstofffrei sind. Man berechnet also aus dem Stickstoffgehalte des Leders den Gehalt an Hautsubstanz; die Menge des gebundenen Gerbstoffes ist alsdann 100 minus der Summe der übrigen Bestandteile (Wasser + Mineralstoffe + Fett + Auswaschverlust + Hautsubstanz).

Nach von Schroeder und Paeßler[1]) ist der Stickstoffgehalt der wasser-, asche- und fettfreien Hautsubstanz:

17,8 v. H. bei den Blößen von Rind (Kalb, Kips), Roß und Schwein (1 v. H. Stickstoff entspricht mithin 5,62 v.H. Hautsubstanz);

17,4 v. H. bei den Blößen von Ziege, Hirsch und Reh (1 v. H. Stickstoff entspricht mithin 5,75 v. H. Hautsubstanz);

17,1 v. H. bei den Blößen von Schaf (1 v. H. Stickstoff entspricht mithin 5,85 v. H. Hautsubstanz).

Die Stickstoffbestimmung erfolgt nach dem Kjeldahlschen Verfahren mit 0,6 g Lederpulver (S. 359.)

Die Untersuchungsergebnisse werden nach folgendem Schema zusammengestellt:

	Wasser
	Mineralstoffe
	Fett
Organ. Auswaschverlust	Gerbstoff
	Nichtgerbstoff
Ledersubstanz	Gerbstoff
	Hautsubstanz

von Schroeder hat noch die Begriffe Rendementszahl (R) und Durchgerbungszahl (D) eingeführt, die ein besseres Urteil über das erzielte Lederrendement und über die Durchgerbung (namentlich beim Vergleiche mehrerer und verschiedener Leder) gestatten, als dies sonst bei der prozentischen Zusammensetzung der Fall ist.

Die Rendementszahl (R) eines Leders gibt an, wieviel Teile **lufttrocknes** lohgares Leder aus 100 Teilen Hautsubstanz hervorgegangen sind.

---

[1]) Untersuchungen verschiedener Blößen. Dinglers polyt. Journ. 287, Heft 11, 12 u. 13; 1893. Collegium **1905**, 340 ff.

Beispiel: Ein Leder enthält im lufttrocknen Zustande 45,0 v. H. Hautsubstanz:

$$R : 100 = 100 : 45,0$$
$$R = \frac{100 \cdot 100}{45} = 222,2$$

Die Durchgerbungszahl (D) eines Leders gibt an, wieviel Teile Gerbstoff 100 Teile Hautsubstanz gebunden haben.

Beispiel: Ein Leder enthält im lufttrocknen Zustande 45 v. H. Hautsubstanz und 30 v. H. Gerbstoff (nicht auswaschbar):

$$D : 100 = 30 : 45$$
$$D = \frac{100 \cdot 30}{45} = 66,7$$

Nach von Schroeder und Paeßler liegt D bei den meisten Ledern wesentlich unter 100, doch kommen bei sehr satter Durchgerbung auch Leder vor, bei denen D 100 erreicht, mitunter sogar noch überschreitet.

Bestimmung des Zuckergehaltes[1]. Der Zuckergehalt wird meist nur dann bestimmt, wenn der Auswaschverlust sehr beträchtlich ist, und wenn bei ihm die Nichtgerbstoffe gegenüber dem Gerbstoff vorwiegen, so daß eine Beschwerung mit Zucker vorzuliegen scheint. Geringe aus den Gerbebrühen herrührende Zuckermengen finden sich in den meisten normalen Ledern; nach von Schroeder kann man für die unbeschwerten Leder als Durchschnitt einen Zuckergehalt von 0,25 v. H. annehmen, wobei Schwankungen von Spuren an Zucker bis zu etwa 2 v. H. vorkommen können. Bei nachweislich beschwerten Ledern betragen die Zuckergehalte 2 bis 16 und noch mehr Hundertteile.

Zur Zuckerbestimmung sind folgende Lösungen erforderlich:

1. Kupferlösung, enthaltend 69,2 g reinsten Kupfervitriol im Liter.

2. Alkalische Seignettesalzlösung, enthaltend 346 g Seignettesalz und 250 g KOH im Liter.

3. Bleiessig. 300 g essigsaures Blei werden mit 100 g reiner Bleiglätte und etwa 50 ccm H_2O gut verrieben und auf dem Wasserbade unter Ersatz des verdampfenden Wassers behandelt, bis der Brei weiß geworden ist. Die Masse wird in einen Literkolben gespült, nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt und nach gutem Absetzen filtriert.

4. Lösung von Natriumsulfat. Es ist zweckmäßig, diese äquivalent dem Bleigehalte der Bleiessiglösung herzustellen.

Zur Ausführung der Zuckerbestimmung werden 400 ccm des Auszuges (von der Bestimmung des Auswaschverlustes herrührend) auf genau 100 ccm (entsprechend 8,000 g Leder) eingeengt. Diese 100 ccm

---

[1]) von Schroeder, Bartel und Schmitz-Dumont. Über Zuckerbestimmung und über die Zuckergehalte der Gerbmaterialien, Gerbextrakte, Gerbebrühen sowie des unbeschwerten lohgaren Leders. Dinglers polyt. Journ. 293, Heft 10; 1894. Vergl. ferner Paeßler, Die Untersuchungsmethoden des lohgaren und des chromgaren Leders. Selbstverlag des Verfassers. 1904.

werden in einem trocknen Gefäße zur Ausfällung des Gerbstoffes mit 15 ccm Bleiessig versetzt, unter öfterem Umschütteln 15 Minuten stehen gelassen und durch ein trocknes Filter in ein trocknes Kölbchen filtriert (das Filtrat muß gerbstofffrei sein). Zu 50 ccm des Filtrates (entsprechend $\frac{8 \times 50}{110} = 3.637$ g Leder) setzt man 5 ccm Natriumsulfatlösung und filtriert, nachdem der Niederschlag sich gut abgesetzt hat, durch ein trocknes Filter. Von diesem Filter werden 40 ccm (entsprechend $\frac{3.637 \cdot 40}{55} = 2{,}645$ g Leder) zur Zuckerbestimmung verwendet. Man bringt hierzu in ein etwa 200 ccm fassendes Becherglas 30 ccm Kupferlösung, 30 ccm alkalische Seignettesalzlösung und 45 ccm Wasser und erhitzt den Inhalt über freier Flamme bis zum Sieden; man setzt alsdann das Becherglas in ein bereitstehendes, siedendes Wasserbad und gibt die obigen 40 ccm unter Umrühren hinzu; man läßt das Becherglas, von dem Zusatze der zu untersuchenden Flüssigkeit ab gerechnet, genau 30 Minuten im kochenden Wasserbade stehen. Das abgeschiedene Kupferoxydul wird durch ein gewogenes Asbestfilterröhrchen mit Hilfe der Saugpumpe abfiltriert, zuerst mit heißem Wasser und dann zur schnelleren Trocknung mit Alkohol und endlich mit Äther ausgewaschen. Zur Verbrennung von im Kupferniederschlag enthaltenen kleinen Mengen organischer Stoffe wird das Röhrchen kurz erhitzt, dann reduziert man im H-Strom, läßt in diesem erkalten und bringt schnell zur Wägung. Die dem gefundenen Kupfer entsprechende Traubenzuckermenge findet man durch Multiplikation des ausgeschiedenen Kupfergewichts mit 0,469[1]).

Das Gesamtvolumen der alkalischen Kupferlösung und der zugesetzten Flüssigkeit soll immer 145 ccm betragen.

Nach dem obigen Verfahren der Zuckerbestimmung werden nur die traubenzuckerartigen Stoffe, aber nicht die rohrzuckerartigen und dextrinartigen Stoffe des technischen Stärkezuckers und der Melasse ermittelt. Die Beschwerung des Leders erfolgt jedoch nie mit reinem Traubenzucker, sondern mit Stärkezucker oder Stärkesirup oder Melasse. Um die in diesen vorhandenen rohrzucker- und dextrinartigen Stoffe neben den traubenzuckerartigen zu bestimmen, verfährt man in folgender Weise: 40 ccm (entspr. 2,645 g Leder) der in der beschriebenen Weise von Gerbstoff und von Blei befreiten Lösung werden zur Überführung in Invertzucker mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) im kochenden Wasserbad $\frac{1}{2}$ Stunde lang erhitzt, nach dem Abkühlen mit verdünnter Natronlauge neutralisiert und auf 100 ccm aufgefüllt. 50 ccm dieser Lösung (entspr. 1,323 g Leder) werden zu einer zweiten Zuckerbestimmung verwendet, die genau wie die erste mit Einhaltung der halbstündigen Kochdauer ausgeführt wird. Von der erhaltenen Kupfer-

[1]) Bei genauen Analysen empfiehlt es sich jedoch, nicht diesen Durchschnittsfaktor zu benutzen, sondern die dem Kupfer entsprechende Zuckermenge aus der in der Originalveröffentlichung aufgeführten Tabelle abzulesen.

menge wird zunächst die Hälfte derjenigen abgezogen, die bei der ersten Bestimmung auf die traubenzuckerartigen Stoffe entfiel. Der Rest der Kupfermenge entspricht dem Invertzucker, dessen Menge man durch Multiplikation der Kupfermenge mit 0,509 findet. Die Menge der rohrzuckerartigen Stoffe ergibt sich, wenn man die Invertzuckermenge mit 0,95 multipliziert.

Zur Beurteilung von manchen Ledersorten, namentlich von gekälkten (ob dieselben genügend kalkrein gemacht worden sind) und von solchen, die vermutlich mit Schwefelsäure geschwellt worden sind, kann es in manchen Fällen von Interesse sein, den Gehalt an Schwefelsäure (SO_3) und an Kalk (CaO) zu bestimmen.

Bestimmung von Schwefelsäure und Kalk. 20,000 g des pulverförmigen Leders werden in einen Literkolben gebracht, mit 750 ccm etwa 1 proz. Salzsäure (30 ccm Salzsäure von 1,125 spez. Gew. und 720 ccm Wasser) übergossen und 24 Stunden lang bei 30—40° C stehen gelassen. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit genau auf 1000 ccm aufgefüllt und filtriert. Zur SO_3-Bestimmung werden 250 ccm des Filtrates zur Trockne verdampft, der Rückstand wird mit 25 ccm 10 proz. Sodalösung (SO_3-frei) durchfeuchtet, zur Trockne verdampft, vorsichtig verascht und in soviel Salzsäure gelöst, daß die Flüssigkeit nur schwach sauer ist. Die SO_3-Bestimmung erfolgt alsdann in bekannter Weise. Zur CaO-Bestimmung werden 500 ccm des Filtrates zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird verascht und die Asche in verdünnter Salzsäure gelöst. Nach Ausfällung des Eisens usw. wird der Kalk nach bekannten Verfahren ermittelt.

Der auf obige Weise ermittelte SO_3-Gehalt entspricht weder dem Gesamtgehalte des Leders an SO_3 noch dem Gehalte an freier Schwefelsäure; trotzdem bietet der so gefundene Wert einen Anhaltspunkt zur Beurteilung von lohgarem Leder hinsichtlich der bei der Herstellung stattgefundenen Verwendung von Schwefelsäure. Wünscht man den wirklichen Gehalt an freier Schwefelsäure zu wissen, so bestimmt man diesen am besten nach dem Verfahren von Balland und Maljean in folgender von Paeßler, Sluyter[1]) und Arnoldi[2]) vorgeschlagenen Ausführung:

Man ermittelt in dem zu untersuchenden Leder den Gehalt an Gesamtschwefelsäure und an gebundener Schwefelsäure; die Differenz ist gleich dem Gehalte an freier Schwefelsäure. 5 g des Leders werden mit 5 ccm einer 10 proz. Sodalösung (schwefelsäurefrei!) und etwas Salpeter durchfeuchtet und nach dem Trocknen bei mäßiger Hitze über einer Spiritusflamme oder noch besser in einem elektrischen Veraschungsofen möglichst vollständig verascht. Als Sauerstoffüberträger beim Veraschen hat sich auch das von Brunck empfohlene Kobaltoxyd sehr gut bewährt. Beim Befeuchten des Leders mit der Sodalösung wird 1,5—1,8 g Kobaltoxyd mit reinem Platindraht gut damit

---

[1]) Wissenschaftl.-techn. Beilage des „Ledermarkt" **1901**, 132 ff.

[2]) Collegium **1908**, 358 ff.

vermischt und dann in der obigen Weise verfahren. Die Asche wird unter Zusatz von etwas Bromwasser gelöst, und die Lösung wird mit Salzsäure schwach angesäuert. In der filtrierten Lösung wird die Schwefelsäure auf bekannte Weise gewichtsanalytisch bestimmt (Gesamtschwefelsäure). Ferner werden 10 g Leder ohne Sodazusatz, im übrigen wie oben beschrieben, verascht, und in dem in gleicher Weise behandelten Rückstand wird die Schwefelsäure (gebundene Schwefelsäure) ermittelt. Die Differenz der beiden Gehalte ergibt noch nicht ohne weiteres den Gehalt an freier Schwefelsäure; es ist zu berücksichtigen, daß man bei der Bestimmung der Gesamtschwefelsäure den in der Hautsubstanz enthaltenen Schwefel ebenfalls als Schwefelsäure ermittelt. Nach Paeßler und Sluyter beträgt bei einem fettfreien Leder mit 18 v. H. Wasser der hierdurch bedingte Fehler im Mittel 0,14 v. H. (auf SO_3 berechnet) bzw. 0,17 v. H. in der Ledertrockensubstanz. Man würde also von der erwähnten Differenz (Gesamtschwefelsäure minus gebundene Schwefelsäure) noch 0,14 v. H. in Abzug zu bringen haben, um den Gehalt an freier Schwefelsäure zu erhalten.

Bei dem obigen Verfahren ist noch darauf Rücksicht zu nehmen, ob das betreffende Leder Tonerde-, Eisen- oder Chromsulfat enthält. Ist dies der Fall, so muß bei der Ermittlung der gebundenen Schwefelsäure so lange geglüht werden, bis die in diesen Salzen enthaltene Schwefelsäure vollständig entfernt ist; ferner muß eine Ermittlung des Gehalts an Al_2O_3, Fe_2O_3 und Cr_2O_3 stattfinden. Von der auf obige Weise ermittelten freien Schwefelsäure ist alsdann noch soviel in Abzug zu bringen, als zur Bindung der ermittelten Mengen dieser Basen erforderlich ist.

Wünsch[1]) bestimmt die Gesamtschwefelsäure nach dem Aufschließen des Leders in rauchender Salpetersäure.

Bei dem Verfahren von Balland und Maljean in der obigen Ausführung verflüchtigen sich nach Meunier[2]) beträchtliche Mengen von Schwefel, was übrigens von anderer Seite bestritten wird. Er schlägt vor, das Leder vor dem Veraschen mit einer 10 proz. Lösung von Kaliumhydroxyd und Salpeter anzufeuchten. Für den Hautschwefel soll in diesem Falle 0,20 v. H. SO_3 abgezogen werden.

Meunier[3]) empfiehlt, die Verbrennungen des Leders zur Bestimmung der Schwefelsäure in der Mahlerschen Bombe in einer Sauerstoffatmosphäre unter 30 Atmosphären Druck vorzunehmen.

Bestimmung des spezifischen Gewichts. Ein gewogener Streifen von etwa 25—30 cm Länge und 1—1,5 cm Breite wird in einem mit ½ ccm-Teilung versehenen und zum Teil mit Quecksilber gefüllten Glasrohre mit Hilfe einer Nadel vollständig unter das Quecksilber getaucht, so daß man das Volumen der vom Leder verdrängten Quecksilbermenge

---

[1]) Wissenschaftl.-techn. Beilage des „Ledermarkt" **1901**, 141.
[2]) Collegium **1906**, 15.
[3]) Collegium **1906**, 296. Zeitschr. f. angew. Chem. 5, 491; 1892.

bis auf 1/4 ccm ablesen kann. Das spezifische Gewicht wird in bekannter Weise berechnet.

Ein anderes Verfahren, das bei allen weichen Ledern angewendet werden muß, besteht darin, daß man ein genau quadratisch geschnittenes und gewogenes Stück Leder mit Hilfe einer mit Nonius versehenen Schublehre nach allen Ausdehnungen bis auf 0,01 mm mißt. Es wird alsdann das Volumen und aus diesem und dem Gewichte das spezifische Gewicht des Leders berechnet, das auf den mittleren Wassergehalt des Leders angegeben wird; es muß demnach gleichzeitig auch eine Bestimmung des Wassergehaltes ausgeführt werden.

Art der Gerbung. Es ist mit Hilfe chemischer Reaktionen nicht möglich, mit Sicherheit zu unterscheiden, mit welchen Gerbstoffen ein Leder gegerbt ist. Dem Fachmann sind zur Entscheidung in derartigen Fragen äußere Merkmale, wie Farbe, Schnitt usw., maßgebend.

Nach Procter soll die Verwendung von Fichtenrinde zum Gerben daran erkannt werden, daß das betreffende Leder beim Eintauchen in eine starke Lösung von Zinnchlorür und Salzsäure eine intensiv rosenrote Färbung annimmt. Einige Tropfen des wäßrigen Auszuges eines mit Valonea gegerbten Leders geben mit einem Natriumsulfitkrystall eine prächtig purpurrote Farbe.

Prüfung auf Durchgerbung (Essigsäureprobe). Jedes Leder soll bis ins Innere und möglichst gleichmäßig durchgegerbt sein. Man überzeugt sich davon, indem man das betreffende Leder an der stärksten Stelle (an der Rückenlinie in der Schwanzgegend) anschneidet und den Schnitt mit dem Auge prüft. Ein empfindlicheres Verfahren ist die Essigsäureprobe, für die ebenfalls aus dem stärksten Teile ein Stück herausgeschnitten wird; man schneidet sich alsdann mehrere möglichst genau 1,5 mm starke und etwa 4 cm lange Lederschnitte, was am zweckmäßigsten mit einem für diesen Zweck konstruierten, mikrotomähnlichen Lederschneideapparat[1]) ausgeführt wird. Diese Schnitte legt man genau zwei Stunden in 30 proz. Essigsäure (1,0412 spez. Gew. bzw. 5,85° Bé). Satt durchgegerbtes Leder verändert sich hierbei nicht, schwillt nur wenig auf, färbt die Essigsäure bräunlich und erscheint, gegen das Licht betrachtet, dunkel- oder in seiner ganzen Stärke bräunlichrot. Leder, das nicht genügend durchgegerbt ist, quillt stark auf und zeigt, wenn man es gegen das Licht betrachtet, in der Mitte einen durchscheinenden wachsgelben Streifen.

Prüfung auf Haltbarkeit. Man hat mehrere Apparate vorgeschlagen, um damit die verschiedenen Ledersorten auf Reißfestigkeit (namentlich wichtig bei Riemen- und Blankleder[2])), auf Widerstand gegenüber Reibung (Sohlleder) und gegenüber Knickung (Oberleder) untersuchen zu können. Zur Anwendung kommen jedoch nur die Apparate zur Bestimmung der Reißfestigkeit, bei denen gleichzeitig die Dehnbarkeit des Leders ermittelt wird. Es können für diesen Zweck die-

[1]) Zu beziehen durch Mechanikus Meißner, Freiberg i. S.

[2]) C. Bach, Festigkeit und Dehnung von Treibriemenleder. Zeitschr. d. V. d. Ing. 1884, S. 740.

selben Apparate verwendet werden wie zur Prüfung von Tuchen, Seilen, Metallen und dergl. Fecken-Kirfel in Aachen hat einen derartigen Apparat besonders zur Prüfung von Leder gebaut. Von zwei Riemenledern mit gleicher Reißfestigkeit ist dasjenige das bessere, das die geringere Dehnbarkeit hat. Die Reißfestigkeit eines guten Riemenleders soll mindestens 3 kg für 1 qmm Querschnitt betragen. Eine Erhöhung des Wassergehaltes sowie des Fettgehaltes erhöht im allgemeinen die Reißfestigkeit.

Es ist sehr wichtig, daß die zur Prüfung dienenden Stücke immer von der gleichen Stelle der Häute genommen werden. Paeßler[1]) hat hierüber eingehende Versuche ausgeführt.

Prüfung auf Wasseraufnahme. Diese Prüfung ist von Wert bei der Untersuchung von Sohl- und Vacheleder; ein derartiges Leder wird im allgemeinen um so besser sein, je weniger Wasser es beim Einlegen in Wasser aufnimmt. Man legt ein Stück Leder von etwa 20 g Gewicht (in einem anderen Stücke ist die Wasserbestimmung auszuführen) in eine flache Schale und begießt es mit Wasser, bis es davon bedeckt ist; man wiegt nun mehr das Leder allstündlich, legt es wieder ins Wasser und setzt dies fort, bis das Maximum der Wasseraufnahme erreicht ist. Bei Beobachtung der angeführten Vorsichtsmaßregeln sind beträchtliche Auslaugungen, die das Endergebnis nachteilig beeinflussen könnten, nicht zu befürchten. Es ist unbedingt notwendig, daß bei der Angabe der Wasseraufnahme in Hundertteilen der Ledermenge stets ein gleicher Wasssergehalt (am besten nach dem Vorschlage von Schroeders ein solcher von 18,0 v. H.) zugrunde gelegt wird; nur dann sind Vergleiche zulässig.

b) Sämischleder.

Sämischleder[2]) soll sich weich und tuchartig angreifen, dabei bei einem gewissen Zuge große Zähigkeit aufweisen.

c) Chromgares Leder.

Seit etwa 15 Jahren spielen die unter Zuhilfenahme von Chromverbindungen gegerbten Chromleder, die besonders für technische Zwecke und als Feinleder eine umfangreiche Verwendung finden, eine bedeutende Rolle.

Wasserbestimmung. Diese wird in 5 g des Leders genau in derselben Weise wie beim lohgaren Leder ausgeführt.

Bestimmung des Mineral- (Asche-) Gehaltes. 2 g Leder werden im Platintiegel bis zur vollständigen Verbrennung der organischen Substanz verascht (wie bei der Aschebestimmung im lohgaren Leder).

---

[1]) Über Reißfestigkeitsbestimmungen bei Riemenleder. Collegium **1909**, 45.

[2]) von Schroeder und Paeßler, Untersuchungen über Sämischleder und dessen Zusammensetzung. Dingl. polyt. Journ. **295**, II, 9; 1895,

Hierbei werden die an Chromoxyd sowie an Tonerde und Eisenoxyd gebundenen Mineralsäuren nicht bestimmt, da sie beim Veraschen ausgetrieben werden.

Bestimmung des Chromoxydgehaltes (Cr_2O_3). Der von der Aschebestimmung herrührende Rückstand wird im Platintiegel mit $2\frac{1}{2}$ bis 3 g eines Gemisches von 60 Teilen Soda, 20 Teilen Pottasche und 4 Teilen Kaliumchlorat gut gemengt und bei bedecktem Tiegel zunächst schwach, alsdann 15—20 Minuten vor dem Gebläse erhitzt. Es ist zweckmäßig, während des Erhitzens vor dem Gebläse noch ein bis zweimal eine Messerspitze des obigen Gemisches zu dem Tiegelinhalte hinzuzugeben. Der Platintiegel wird von dieser Schmelze fast gar nicht angegriffen; im Porzellantiegel gelingt es nicht, den Inhalt zum genügenden Schmelzen zu bringen. Die erkaltete Schmelze wird in heißem Wasser aufgelöst und diese Lösung zur Entfernung unlöslicher Anteile filtriert. Das klare Filtrat, in dem das Chrom als Chromat vorhanden ist, wird mit Wasser auf etwa 150 ccm verdünnt, mit etwa 5—10 ccm konz. Salzsäure und 10 ccm 10 proz. Jodkaliumlösung versetzt und mit Thiosulfatlösung titriert (entsprechend der Titerstellung der Thiosulfatlösung bei der Bestimmung der Jodzahl von Fetten). 1 g Thiosulfat ($Na_2S_2O_3$ wasserfrei) entspricht 0,1603 g Cr_2O_3.

Bestimmung des Tonerdegehaltes. Enthält das Leder Tonerde, so werden 3 g in der gleichen Weise wie oben durch Schmelzen aufgeschlossen. Die Schmelze wird in heißem Wasser gelöst und das Filtrat dieser Lösung auf 250 ccm aufgefüllt. In 100 ccm der letzteren wird die Chromsäure durch Zusatz von Salzsäure und Alkohol und durch anhaltendes Kochen reduziert; aus dieser Lösung fällt man das Chromoxyd und die Tonerde mit Ammoniak aus und bringt beide (Cr_2O_3 + Al_2O_3) in bekannter Weise zur Wägung. In weiteren 100 ccm der Lösung wird in der oben beschriebenen Weise das Chromoxyd, Cr_2O_3, durch Titrieren mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung ermittelt. Aus der Differenz ergibt sich dann die Tonerde, Al_2O_3. Das Chromoxyd und die Tonerde sind im Chromleder meist in Form basischer Sulfate oder Chloride vorhanden.

Bestimmung der Schwefelsäure (SO_3) und der Alkalien. 5 g des zur Entfernung von Fett und Schwefel mit Schwefelkohlenstoff extrahierten Leders werden in etwa 50 ccm rauchender Salpetersäure gelöst. Diese Auflösung geht bei gewöhnlicher Temperatur in 12—24 Stunden, bei mäßigem Erwärmen in viel kürzerer Zeit vor sich. Hat sich das Leder auf diese Weise zu einer grünen Flüssigkeit aufgelöst, so verjagt man durch wiederholtes Eindampfen mit Wasser den größten Teil der Salpetersäure. Der Rückstand wird in Wasser aufgelöst, auf 500 ccm aufgefüllt und nötigenfalls filtriert. In 200 ccm dieser Lösung bestimmt man in bekannter Weise durch Fällen mit Chlorbaryum die Schwefelsäure; von dem gefundenen Gehalt an SO_3 ist für jedes Hundertteil der im Leder enthaltenen Hautsubstanz 0,005 v. H. SO_3 in Abzug zu bringen, weil bei diesem Verfahren der Schwefel der Hautsubstanz ebenfalls in Schwefelsäure übergeführt wird.

In anderen 200 ccm der Lösung werden die Alkalien bestimmt. Zu diesem Zwecke dampft man diese Lösung zur Trockne, glüht zur Zerstörung der organischen Substanz schwach und zieht den Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser aus. Aus dieser Lösung werden Chromoxyd, Tonerde, Eisenoxyd und Kalk durch Zusatz von Ammoniak und Ammoncarbonat ausgefällt; das Filtrat wird mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure zur Trockne verdampft, der Rückstand zur Entfernung der Ammonsalze usw. schwach geglüht. Die Alkalien werden alsdann als Sulfate gewogen. Falls Kali und Natron, die beide meist nebeneinander im Chromleder vorkommen, getrennt bestimmt werden sollen, kann hierauf die Trennung auf bekannte Weise vorgenommen werden.

Bestimmung des Chlors. 3—4 g Leder werden mit 25 ccm einer 10 proz. Sodalösung (chlorfrei!) getränkt, getrocknet und dann vorsichtig verascht, was am besten in der Muffel oder in einem elektrischen Ofen vorgenommen wird. Die Asche wird mit heißem Wasser vollständig ausgezogen und in dem Filtrate oder in einem aliquoten Teile (die zu titrierende Lösung muß mit Salpetersäure genau neutralisiert werden) das Chlor mit $^1/_{10}$ N.-Silbernitratlösung unter Verwendung einer neutralen Kaliumchromatlösung als Indikator (nicht mehr als 3 Tropfen einer 10 proz. Lösung) titriert.

Bestimmung des Fettes und des freien Schwefels. Zur Bestimmung des Fettgehaltes werden 20 g Leder in der gleichen Weise wie beim lohgaren Leder mit Schwefelkohlenstoff (frei von freiem Schwefel!) extrahiert; aus dieser Lösung wird der Schwefelkohlenstoff abdestilliert, so daß das Fett zurückbleibt und zur Wägung gebracht werden kann. Enthält das Leder freien Schwefel, wie dies bei den nach dem Zweibad-Chromgerbeverfahren hergestellten Chromledern meist der Fall ist, bei Einbad-Chromledern aber auch vorkommen kann, so geht dieser in das Fett über. In solchen Fällen muß der Schwefel bestimmt und von der Fettmenge in Abzug gebracht werden. Zu diesem Zwecke wird das Fett wieder in Schwefelkohlenstoff gelöst, die Lösung ohne Verlust in eine Platinschale gespült, der Schwefelkohlenstoff vollständig verdampft und der Rückstand mit roter rauchender Salpetersäure oxydiert. Die Lösung wird zur Entfernung der Salpetersäure auf dem Wasserbade eingedampft, mit Sodalösung versetzt und zur Trockene verdampft. Der Rückstand wird zur Beseitigung der organischen Stoffe vorsichtig geglüht und mit salzsäure- und bromhaltigem Wasser ausgezogen. In dieser Lösung wird die Schwefelsäure in bekannter Weise mit Chlorbaryum gefällt. Die gefundene Menge von schwefelsaurem Baryt wird, um die Schwefelmenge zu berechnen, mit dem Faktor 0,135 multipliziert.

Bestimmung der Hautsubstanz. Diese erfolgt in der gleichen Weise wie beim lohgaren Leder. Wegen des höheren Gehalts des Chromleders an Hautsubstanz empfiehlt es sich, für diese Bestimmungen nur 0,5 g zu verwenden.

Papier.

Von

W. Herzberg.

Professor, Vorsteher der Abteilung für papier- und textiltechnische Prüfungen am Königlichen Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde West.

Bestimmung des Aschengehaltes.

Für genaue Bestimmungen werden 1—2 g Papier bei 100—105° C getrocknet, in einem Platintiegel eingeäschert und so lange geglüht, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet. Läßt die Farbe des Papiers auf Anwesenheit von Bleiverbindungen (Bleichromat) schließen, so muß für die Veraschung ein Porzellantiegel verwendet werden.

Der für die Aschenmenge gefundene Wert entspricht selten ohne weiteres dem wahren Gehalt des Papiers an mineralischen Füllstoffen, weil letztere durch das Glühen meist verändert werden. So z. B. verliert Kaolin 12—15 % Krystallwasser, Baryumsulfat wird teilweise in Baryumsulfid umgewandelt usw. Ist die Art des Füllstoffes bekannt, so läßt sich der wirkliche Füllstoffgehalt aus dem Aschengehalt berechnen. Handelt es sich um Baryumsulfat, so hat man nur einige Tropfen Schwefelsäure zur Asche hinzuzufügen und nochmals zu glühen.

In der Praxis, wo es meist nicht auf so genaue Bestimmungen ankommt, hat sich die Reimannsche Aschenwage (Fig. 25) eingebürgert, die bis auf 0,25 % genaue Werte gibt [1]).

Der eine Arm des Wagebalkens trägt ein mit ihm fest verbundenes Gewicht, der andere zwei Wageschalen, von denen die obere zum Auflegen eines Glasröhrchens (Fig. 26 b), die untere für Gewichte bestimmt ist. Da sich die Wage ohne Glasrohr bei einer Belastung von etwa 21 g im Gleichgewicht befindet, so wähle man das Röhrchen so aus, daß es dem Gewicht von 19 g recht nahe kommt, ohne jedoch diese Grenze zu überschreiten. Auf die untere Wageschale bringt man an Gewichten 2 g, und zwar ein Grammgewicht als solches und den Rest in Dezi- und Zentigrammstücken.

---

[1]) Die Reimannsche Aschenwage mit allem Zubehör, ferner alle im nachfolgenden noch erwähnten Apparate und Instrumente für Papierprüfungen, ferner Fasermischungen, Einbettmassen, Lösungen usw. sind von der mechanischen Werkstätte von L. Schopper in Leipzig, Arndtstraße 27, zu beziehen.

Eine etwaige Differenz gleicht man entweder mit der zu diesem Zweck angebrachten Regulierschraube R aus oder, wenn diese nicht ausreicht, durch kleine, auf die Wageschale gelegte Bleistücke und mittels der am Stativ befindlichen Schraube.

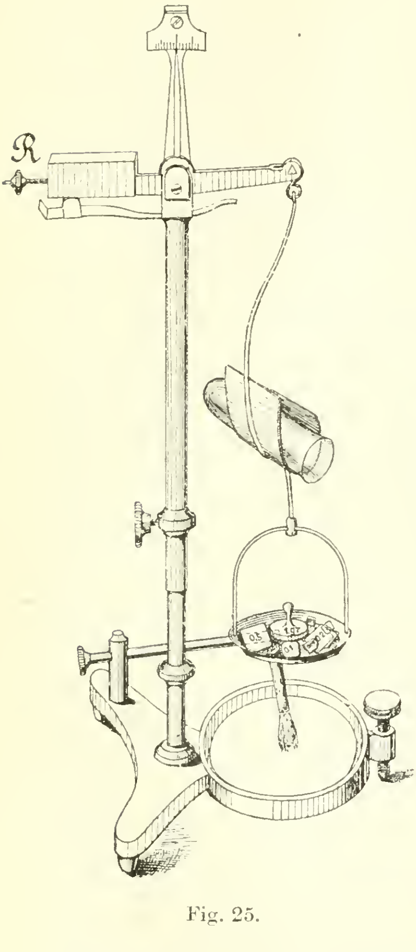


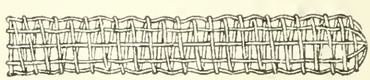
Fig. 25.

Eine Pinselarretierung, wie sie die Figur zeigt, hat sich für das Legen und Abnehmen der Gewichte als sehr praktisch erwiesen.

Zur Veraschung rollt man 1 g Papier zusammen, steckt es in das Platinnetz (Fig. 26a) und glüht; die Asche schüttet man in das Gläschen und bestimmt ihr Gewicht in Zentigramm; diese geben direkt die Aschenprozente an.

Die Veraschung geht um so schneller und vollkommener vor sich, je besser die atmosphärische Luft zutreten kann: um dies in besonders hohem Maße zu erreichen, hat Schopper eine Veraschungsvorrichtung gebaut, bei der während der Veraschung durch einen schornsteinähnlichen Aufbau ein ununterbrochener Luftstrom durch die Asche geführt wird. Diese Vorrichtung (Fig. 27) hat sich gut bewährt und ver-

Fig. 26 a.



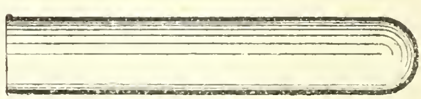


Fig. 26 b.

mindert die Dauer des Glühens wesentlich. Ein Gramm Papier wird zusammengerollt und in das in dem wagerechten kurzen Stutzen des Aufbaues stehende herausnehmbare, hinten mit einem Drahtnetz abgeschlossene Rohr aus dünnem Eisenblech geschoben. Durch einen Brenner wird dieses Rohr ins Glühen gebracht, die Verbrennungsgase entweichen durch das als Schornstein wirkende senkrechte Blechrohr, und infolge der starken Luftzuführung ist die Veraschung in kurzer Zeit beendigt.

Neuerdings hat Schopper zum Veraschen von Rohpappe eine besondere Apparatur geschaffen, zu der auch eine Zeigeraschenwage gehört; letztere gestattet direktes Ablesen des Prozentgehaltes an Asche.

Auch Apparate zum Veraschen auf elektrischem Wege bringt die genannte Firma auf den Markt.

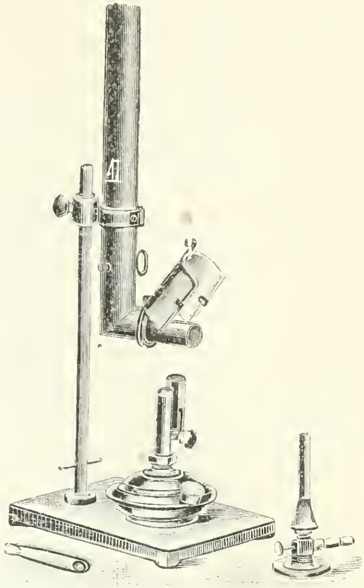


Fig. 27.

Die mikroskopische Prüfung der im Papier enthaltenen Faserstoffe.

Die mikroskopische Prüfung dient zur Feststellung der Art, der Mengenverhältnisse und des Mahlungszustandes der in einem Papier vorhandenen Fasern. Im folgenden kann nur auf die wichtigsten Faserarten (Leinen, Hanf, Baumwolle, Holz-, Stroh- und Espartozellstoff sowie Jute und Holzschliff) kurz eingegangen werden[1]).

Vorbereitung des Papiers. Je nach der Dicke werden 2—5 qcm des Papiers mit verdünnter (2 bis 4 proz.) Natron- oder Kalilauge in einem Reagierglase ein bis zwei Minuten gekocht und so heiß wie möglich einige Male kräftig durchgeschüttelt. Der so erhaltene Faserbrei wird auf ein engmaschiges Drahtsieb gebracht und durch Waschen mit Wasser von der Lauge befreit.

Pergamentpapiere zerfasern hierbei nicht. Um Pergamentpapier zu zerfasern, läßt man nach dem Vorschlag von Dr. Bartsch[2]) in einem Becherglase eine auf 50—60 C^0 erwärmte Mischung gleicher Raumteile konz. Schwefelsäure und Wasser auf das Papier einwirken. Sobald dieses Neigung zum Zerfallen zeigt, was je nach dem Grade der Pergamentierung 2—5 Minuten dauern kann, rührt man mit einem Glasstabe kräftig um, filtriert — wenn die Zerfaserung genügend erscheint — ab und wäscht gut nach. Erscheinen bei zellstoffhaltigen Papieren die Zellstoffasern unter dem Mikroskop stark zerkleinert, so hat die Einwirkung der Schwefelsäure zu lange gedauert; man wiederholt dann den Versuch und kürzt die Einwirkungsdauer ab.

---

[1]) Für eingehendere Studien wird auf Herzbergs Papierprüfung, III. Aufl., S. 84—125 verwiesen.

[2]) Mitteilungen aus dem Königlichen Materialprüfungsamt 1911. Heft 2, mit 2 Abbildungen.

Materialien, die Wolle enthalten (Rohpappe für Dachpappe, Schrenzpapier usw.), dürfen nicht mit Lauge gekocht werden, sondern nur mit Wasser.

Das Präparieren der Fasern geschieht fast allgemein und ausschließlich unter Verwendung einer wässrigen Jod-Jodkaliumlösung oder einer Chlorzinkjodlösung.

Die Jod-Jodkaliumlösung besteht aus 6 Tl. Jod, 10 Tl. Kaliumjodid, 10 Tl. Glycerin und 90 Tl. Wasser.

Die Chlorzinkjodlösung wird hergestellt aus 100 Tl. Zinkchlorid, 10.5 Tl. Kaliumjodid, 0.5 Tl. Jod und 75 Tl. Wasser; nach dem Absetzen des entstehenden Niederschlags gießt man die darüber stehende klare Lösung ab und bringt ein Splitterchen Jod hinein.

Die Fasern färben sich in diesen Lösungea wie folgt:

Fasern		Färbung in Jod-Jodkaliumlösung	Färbung in Chlorzinkjodlösung
Gruppe I (Lumpenfasern)	Leinen, Hanf und Baumwolle	schwach- bis dunkelbraun, dünne Lamellen fast farblos	schwach bis stark weinrot[1])
Gruppe II (Zellstoffe)	Holzzellstoff	grau bis braun	blau bis rotviolett
	Stroh- und Jutezellstoff	grau	blau bis blauviolett
	Esparto-zellstoff	teils grau, teils braun	teils blau, teils weinrot
Gruppe III (Verholzte Fasern)	Holzschliff, rohe Jute u. schlecht aufgeschlossene Zellstoffe	teils leuchtend gelbbraun, teils gelb, je nach Schichtendicke und Verholzungsgrad	zitronengelb bis dunkelgelb
	Strohstoff	teils gelbbraun, teils gelb, teils grau	teils gelb, teils blau, teils blauviolett

Jenke (Papierzeitung 1900, Nr. 77) hat empfohlen, die Fasern in folgender Lösung zu beobachten.

50 ccm gesättigte Chlormagnesiumlösung.
2,5 ccm Jod-Jodkaliumlösung (2 g KJ, 1,15 g J, 20 ccm H_2O).

Hierin erscheinen

Lumpen	braun
Strohzellstoff	blauviolett
Holzzellstoff	ungefärbt bis schwach rötlich
Holzschliff und rohe Jute	gelb.

[1]) Erscheinen die Lumpenfasern bläulich, so ist die Lösung zu konzentriert und muß vorsichtig mit Wasser verdünnt werden, bis sich die Lumpen rot färben. Werden die Zellstoffasern nicht blau, sondern rötlich gefärbt, so ist die Lösung zu schwach; sie kann aber dann meist durch geringen Zusatz von Chlorzink brauchbar gemacht werden; gelingt dies nicht, so ist sie neu anzufertigen.

H. Behrens (Mikrochemische Analyse 1896) hat vorgeschlagen, die verschiedene Aufnahmefähigkeit der Fasern für gewisse Anilinfarben zur Trennung zu benutzen; man erzielt auf diese Weise unterscheidende Färbungen, die in gewissen Fällen recht wertvoll sind. (Vgl. S. 383.)

Selleger (Papierfabrikant **1903**, S. 425) bettet die Fasern in eine Calciumnitratjodlösung.

100 g $Ca(NO_3)_2$ trocken
90 g H_2O
3 ccm Jodlösung (1 g J, 5 g KJ, 50 ccm H_2O).

Hierin erscheinen

Lumpen	weinrot
Nadelholzzellstoff (ungebleicht)	hell zitronengelb
- (gebleicht)	rosa mit violettem Stich
Strohzellstoff	blau
Laubholzzellstoff	blau
Holzschliff	gelb

Für die Bestimmung der verschiedenen Faserarten ist es notwendig, außer auf die Farbe auch auf den Bau und die Größenverhältnisse der einzelnen Fasern zu achten. Die wichtigsten charakteristischen anatomischen Merkmale sind im folgenden kurz angegeben.

Holzschliff, welcher durch rein mechanische Zerkleinerung des Holzes (meist Nadelholz) gewonnen wird, besteht aus unregelmäßigen Bruchstücken von Fasern oder Faserbündeln, an welchen die für das betreffende Holz charakteristischen Poren, (Fig. 28) Markstrahlzellen usw. sehr zahlreich wahrzunehmen sind. Isolierte, gut erhaltene Fasern sowie Fasern mit natürlichen Enden sind im Holzschliff sehr selten.

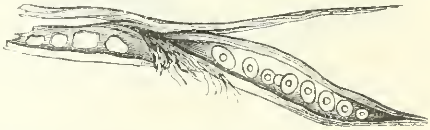


Fig. 28.

Jute (von verschiedenen Corchorusarten stammend) besteht aus isolierten oder zu Bündeln vereinigten Bastfasern. Von anderen Faserarten unterscheidet sich die Jute dadurch, daß der Hohlkanal bei gleichbleibender Dicke der Faser in seinem Durchmesser sehr wechselt, so daß er bald weit, bald nur als dunkle Linie erscheint (Fig. 29).

Holzzellstoff stammt wie der Holzschliff meist von Nadelhölzern und unterscheidet sich von den übrigen isolierten Fasern durch die große Breite der einzelnen Zellen. Der Hohlkanal ist meist sehr weit, die Enden der Fasern abgerundet oder stumpf zugespitzt. Für Zellstoff von Nadelhölzern sind die behöften Poren charakteristisch (Fig. 30), für Laubholzzellstoffe die Gefäße.

Strohzellstoff. Die Bastzellen (Fig. 31 b), welche die Hauptmenge des Strohzellstoffes ausmachen, sind meist ziemlich schmal und walzenförmig und zeigen nadelähnlich zugespitzte Enden. Charakteristisch ist das Vorkommen von wellenförmig geränderten Oberhautzellen

sowie dünnwandigen, kurzen, an den Enden abgerundeten Parenchymzellen (Fig. 31 a und c).

Espartozellstoff wird gewonnen aus dem in Afrika und Spanien in großen Mengen vorkommenden Stipa tenacissima. Die Oberhaut- und Bastzellen sind denen des Strohes sehr ähnlich, aber von geringeren



Fig. 29.



Fig. 30.

Abmessungen (Fig. 32 a und b). Von dem Strohzellstoff unterscheidet sich Esparto durch kleine zahnförmige Zellen (Fig. 32 c) sowie durch das Fehlen der großen Parenchymzellen. Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal bildet die abweichende Färbung eines Teiles der Bastfasern.

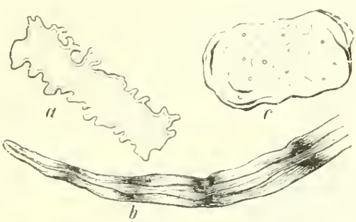


Fig. 31.

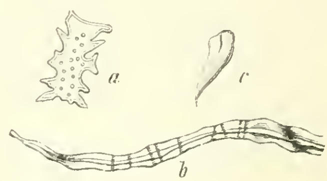


Fig. 32.

Leinen. Die Bastzellen des Flachses sind schmal und walzenförmig und dicht mit knotenartigen Anschwellungen versehen (Fig. 33). Das Lumen ist sehr eng und erscheint meist nur als dunkle Linie. Da die Leinenfaser ursprünglich verhältnismäßig lang ist, so kommt sie im Papier nur in Bruchstücken vor, deren Enden oft in einer sehr charakteristischen Weise zerfetzt sind. Die Leinenfaser zeigt oft deutliche Längsstreifung. Die natürlichen Enden, welche sehr spitz sind, kommen sehr selten im Papier vor.

Hanf. Die Hanffaser ist der Leinenfaser sehr ähnlich und läßt sich im Papier von der letzteren nicht mit Sicherheit unterscheiden.

Baumwolle. Die Samenhaare der Baumwolle sind leicht an der schlauchartigen zusammengeklappten Form der Zelle zu erkennen. Der Hohlkanal ist meist sehr weit und die Zellwand häufig gitterförmig gestreift (Fig. 34). Zuweilen ist die Faser spiralförmig gewunden, eine Erscheinung, die bei der rohen Baumwolle stets und sehr deutlich zu beobachten ist. Die natürlichen Faserenden sind abgerundet, kommen jedoch im Papier selten vor. Die in dem Papier vorhandenen Bruchstücke haben oft quer abgerissene Enden.

Die Schätzung der Mengenverhältnisse der verschiedenen in einem Papier vorhandenen Faserarten geschieht am besten durch direkten Vergleich mit Präparaten, welche von bekannten, in Breiform aufbewahrten Fasermischungen frisch hergestellt werden.

Bei der Prüfung stellt man zunächst bei 50—70facher Vergrößerung, und am besten unter Verwendung von Chlorzinkjodlösung als Präparationsflüssigkeit, das Verhältnis der Farbengruppen zueinander und dann bei 150—200 facher Vergrößerung das Verhältnis der einzelnen zu derselben Gruppe gehörigen Faserarten unter sich fest.

Für die Beurteilung des Mahlungszustandes bedient man sich einer etwa 25 fachen Vergrößerung. Da die Bedeutung der in der Praxis für den Mahlungszustand gebräuchlichen Ausdrücke „lang", „kurz", „rösch" und „schmierig" nach der Art der in Frage kommenden Papiere wechselt, und es fast unmöglich ist, eine zutreffende Beschreibung des Mahlungszustandes zu geben, so muß man sich im allgemeinen auf vergleichende Prüfung zweier oder mehrerer Papierstoffe beschränken.

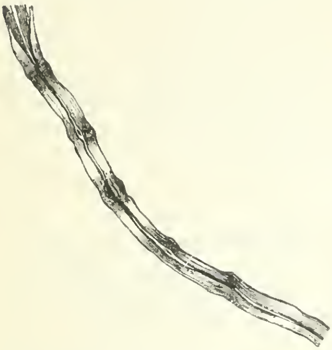


Fig. 33.



Fig. 34.

Handelt es sich bei der mikroskopischen Untersuchung nur um die Frage, ob ein Papier reines Lumpenpapier ist, eine Frage, die im Papierhandel sehr oft aufgeworfen wird, und will man sich auf solche Untersuchungen beschränken, so genügt eine einfache mikroskopische Einrichtung, wie sie die Firma Schopper für diesen Zweck zusammengestellt hat. (Fig. 35.)

Da es bei diesen Prüfungen nicht darauf ankommt, die Abstammung der einzelnen Fasern festzustellen, sondern nur ob reine Lumpen oder nicht, so kommt man auf verhältnismäßig einfache Weise und unter Benutzung dieser einfachen mikroskopischen Ausrüstung zum Ziel. Der aus dem zu prüfenden Papier gewonnene Faserbrei wird in Chlorzinkjodlösung eingelegt und bei geringer Vergrößerung betrachtet. Ist das Papier nur aus Lumpen hergestellt, so sieht man nur weinrote Fasern; Zellstoffasern, gleichgiltig, woher sie stammen, sind blau und verholzte Fasern (Holzschliff, rohe Jute usw.) gelb gefärbt. — Da es sich nur um die Unterscheidung von 3 Farben (rot, blau, gelb) handelt, und die Färbung sehr deutlich ist, so kann man sich bei Papieren, die gleichzeitig Fasern von 2 oder 3 Fasergruppen (Lumpen, Zellstoffe,

verholzte Fasern) enthalten, durch Abschätzung des Bildes nach den Farben annähernd ein Urteil über das Mengenverhältnis bilden.

Die Ausrüstung enthält 1 Handstativ, 1 Okular, 1 Objektiv, 1 Präparierbrücke, 20 Objektträger, 50 Deckgläschen, 1 Paar Präpariernadeln, 1 Pinzette, 1 Vorbereitungssieb, 2 Reagierzylinder, 1 Flasche Natriumhydrat, 1 Flasche Chlorzinkjodlösung, 1 Flasche Malachitgrün, 1 Stück Leder, 1 kurze Beschreibung des Vorbereitens und Mikroskopierens der Papierfasern.

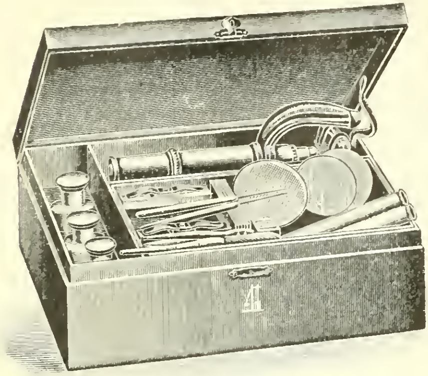


Fig. 35.

Beurteilung des Verholzungsgrades der Zellstoffe.

Die in der Papierfabrikation verwendeten Zellstoffe sind teils völlig entholzt, teils enthalten sie noch geringe Mengen der Holzsubstanz; es hängt dies ab von dem Aufschließungs- und Bleichprozeß, den sie durchgemacht haben. Gebleichte Stoffe sind meist frei von Holzsubstanz, ungebleichte oder halbgebleichte zeigen noch mehr oder weniger starke Verholzung. Die Färbung der Fasern in Jodlösung läßt oft schon erkennen, mit welchem Grade der Verholzung man es zu tun hat. Deutlicher noch läßt sich dies durch Behandlung mit gewissen Farbstoffen ermitteln.

Verfahren nach Dr. Klemm.

Dr. Klemm beurteilt den Grad, bis zu welchem die Holzzellen in reine Zellstoffasern übergeführt worden sind, nach dem Farbton und der Stärke der Färbung mit Malachitgrün in essigsaurer Lösung. (Der Farbstoff wird in Wasser mit 2 proz. Essigsäure bis zur Sättigung gelöst.) Das Reagens ist für mikroskopische Präparate und, wenn Zellstoffe als solche vorliegen, auch makroskopisch anwendbar. Je reiner ein Zellstoff ist, um so weniger färbt er sich. Die besten gebleichten Stoffe färben sich fast gar nicht, halbgebleichte himmelblau, ungebleichte stark grün.

In Verbindung mit Malachitgrün läßt sich nach Klemm durch einen zweiten Farbstoff herausfinden, ob Natron- oder Sulfitzellstoff vorliegt. Dies geschieht durch eine gesättigte, mit 2 proz. Alkohol versetzte Lösung von Rosanilinsulfat in Wasser, die mit Schwefelsäure versetzt wird, bis sie einen violetten Schimmer angenommen hat.

Die Zellstoffe färben sich damit, wie folgt:

1. Ungebleichter Sulfitzellstoff wird tief violettrot.

2. Gebleichter Sulfitzellstoff nimmt eine weniger starke und weniger ins Violett spielende rote Färbung an.

3. Ungebleichter Natronzellstoff färbt sich durchschnittlich noch etwas weniger als gebleichter Sulfitzellstoff.

4. Gebleichter Natronzellstoff erhält nur einen schwach rötlichen Schimmer oder färbt sich überhaupt nicht.

Die bei alleiniger Anwendung der Rosanilinlösung nicht mögliche Unterscheidung von gebleichtem Sulfit- und ungebleichtem Natronzellstoff läßt sich nach Klemm bewerkstelligen, wenn außerdem noch die Prüfung mit Malachitgrün vorgenommen wird. Färbt sich der Zellstoff mit Rosanilinsulfat rot, mit Malachitgrün deutlich grün, so hat man es mit ungebleichtem Natronzellstoff zu tun; färbt er sich mit Rosanilinsulfat wohl auch rot, mit Malachitgrün dagegen schwach blau oder gar nicht, so hat man auf gebleichten Sulfitzellstoff zu schließen.

Unter Zugrundelegung der von Behrens für die Unterscheidung von Gewebefasern vorgeschlagenen Doppelfärbung mit Malachitgrün und Kongorot kann man die verschiedenen Reinheitsgrade der Zellstoffe vielleicht noch besser unterscheiden. Das zu prüfende Material wird durch Kochen mit verdünnter Natronlauge aufgeschlossen. Der Faserbrei wird hierauf mit der 15—20 fachen Menge einer etwa $\frac{1}{2}$ proz. Lösung von Malachitgrün in Wasser, die mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert ist, einige Minuten erwärmt, dann, nachdem er gut durchgeschüttelt worden ist, auf ein Sieb gebracht und ausgewaschen, bis das Waschwasser fast farblos abläuft. Schon nach dieser Vorbehandlung kann man sich oft ein Bild von dem Verholzungsgrad der Fasern machen. Sind sie stark verholzt, so erscheinen sie stark grün gefärbt; sind sie nicht oder wenig verholzt, so zeigen sie nur eine schwache grünliche Färbung.

Zur weiteren Beurteilung wird der mit Malachitgrün behandelte Stoff in ähnlicher Weise mit einer 15—20 fachen Menge wäßriger, etwa $\frac{1}{2}$ proz. Kongorotlösung, zu der man einige Körnchen Soda fügt, gefärbt und ausgewaschen, bis das Waschwasser fast farblos abläuft. Aus dem so behandelten Stoff werden geringe Mengen entnommen und in Wasser oder Wasser und Glycerin präpariert. Stark verholzte Fasern erscheinen dann im mikroskopischen Bilde stark grün gefärbt, weniger verholzte bläulichgrün bis hellgrün, und unverholzte Fasern rot.

Unterscheidung von Sulfit- und Natronzellstoff.

Der Fachmann wird, wenn Zellstoffe als solche vorliegen, leicht in der Lage sein, festzustellen, ob es Sulfit- oder Natronzellstoffe sind. In Zweifelsfällen kann der Harzgehalt, der bei beiden verschieden groß ist, mit zur Entscheidung herangezogen werden, denn Sulfitzellstoffe enthalten rund 0,5 %, Natronzellstoffe rund 0,05 % Harz oder harzähnliche Stoffe (Ätherextrakt).

Der Harzgehalt gebleichter Zellstoffe ist etwas geringer als der ungebleichter.

Die verschiedenen Herstellungsverfahren für Sulfitzellstoffe haben keinen ausgesprochenen Einfluß auf den Harzgehalt.

Schwalbe[1]) hat auf Grund der Verschiedenheit beider Zellstoffe im Harzgehalt die sogenannte Cholesterin-Reaktion zur Unterscheidung beider vorgeschlagen.

Wird Harz mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure versetzt, so tritt zunächst Rosafärbung, dann Blau- bzw. Grünfärbung ein. Sulfitzellstoff zeigt wegen seines hohen Harzgehaltes diese Reaktion deutlicher als Natronzellstoff. Bei ersterem ergibt sich deutliche Grünfärbung, bei letzterem höchstens ein schmutziges Gelb.

Die Prüfung wird wie folgt ausgeführt:

Etwa 0,5 g Zellstoff übergießt man mit 1—2 ccm Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform und erwärmt zum Sieden; die Flüssigkeit gießt man in ein Reagenzglas, fügt etwa 0,5 ccm Essigsäureanhydrid hinzu und tropft reine konzentrierte Schwefelsäure hinzu, etwa 6—10 Tropfen. Entsteht zunächst eine zarte rosarote Färbung, die rasch verschwindet und einer grünen Platz macht, so lag Sulfitzellstoff vor. Natronzellstoff zeigt die Reaktion nicht, höchstens tritt schmutzige Gelbfärbung ein.

Der Zusatz von Schwefelsäure ist so zu bemessen, daß Trennung in zwei Schichten erfolgt, deren obere deutlich grün ist, während die untere farblos bleibt.

Ob der Stoff gebleicht oder ungebleicht ist, ist für die Reaktion gleichgültig.

Makroskopische Bestimmung des Holzschliffes.

Will man ein Papier nur auf Holzschliff oder andere verholzte Fasern ohne Mikroskop untersuchen, so kann man sich hierzu verschiedener Reagenzien bedienen. Eine mit Salzsäure versetzte Lösung von Phloroglucin in Alkohol färbt holzschliffhaltiges Papier rot; eine wäßrige Lösung von Anilinsulfat färbt goldgelb. Dr. Wursters Di-Papier oder Di-Lösung (Dimethylparaphenylendiamin), ersteres für die Reaktion mit Wasser angefeuchtet, erzeugt auf holzschliffhaltigen Papieren einen orangeroten Fleck, der, weiter mit Wasser behandelt, karmoisinrot wird.

Da die Färbung je nach der Menge des vorhandenen Holzschliffes mehr oder weniger stark wird, so kann man mit Hilfe einer Farbentafel oder besser mit Papieren von bekanntem Holzschliffgehalt den Holzschliff annähernd quantitativ bestimmen. Bei der Verwendung von Phloroglucin ist hierbei zu berücksichtigen, daß einige in der Papierfabrikation zum Nuancieren benutzte Farben (z. B. Metanilgelb) schon

[1]) Unterscheidung von Sulfit- und Natronzellstoff. Wochenblatt f. Papierfabrikation 1906, Nr. 34.

durch die in der Phloroglucinlösung vorhandene Säure eine Rotfärbung des Papiers veranlassen. Für solche Papiere scheidet daher Phloroglucin als Reagens aus; man erkennt sie daran, daß sie schon mit Salzsäure allein eine Rotfärbung erzeugen.

Bestimmung der Leimfestigkeit.

Die Bestimmung der Leimfestigkeit geschieht am besten, indem man auf dem zu prüfenden Papier unter Verwendung mehrerer guter Handelstinten (z. B. Alizarintinte und Eisengallustinte von Leonhardi, Normaltinte von Beyer o a.) mit der Ziehfeder Linien von 0,5, 0,75, 1,0 und 1,25 mm Breite zieht und sie ohne abzulöschen eintrocknen läßt. Bei leimfesten Papieren müssen die Ränder der Linien scharf sein, und auf der Rückseite des Blattes darf die Tinte der Linien mit 0,75 mm und geringeren Breiten auch nach etwa 24 Stunden nicht durchschlagen.

Alle übrigen Vorschläge, die Leimfestigkeit von Papier nicht durch Prüfung mit Tinte, sondern mit 2 bei ihrem Zusammentreffen eine Farbenreaktion gebenden Flüssigkeiten zu bestimmen (Leonhardi, Post, Schluttig-Neumann, Kollmann), haben sich nicht als einwandfrei erwiesen.

Zur Verbreiterung der Grundlagen für die Beurteilung der Leimfestigkeit von Papier hat Klemm einen neuen Vorschlag[1]) gemacht, der sich nicht bloß auf die Widerstandsfähigkeit des Papiers gegen das Eindringen von Tinte, gemeinhin Leimfestigkeit genannt, sondern auch auf die gegen andere Flüssigkeiten, z. B. Öl, alkalische Lösungen usw., erstreckt. Klemm unterscheidet somit nicht nur Leimfestigkeitsgrade, sondern auch Leimfestigkeitsarten (Tinten-, Öl-, Wasser-, Lack- usw. Festigkeit).

Er läßt Stücke des zu prüfenden Papiers verschiedene Zeit lang (2, 5, 10, 20 usw. Minuten) auf der in Frage kommenden Flüssigkeit schwimmen, streicht beim Herausnehmen der Blätter den größten Teil der anhaftenden Lösung am Rande des Gefäßes ab und drückt dann die Abschnitte zwischen Löschpapier. Das Probestück, bei dem das erste Durchdringen beobachtet worden ist, und die weiteren Stücke bis zum völligen Durchtreten geben dann ein Bild von der Widerstandskraft des Papiers gegen das Durchdringen der Prüfungsflüssigkeit.

Bestimmung der Art der Leimung.

Tierleim.

Die Leimung der Papiere mit Tierleim erfolgt entweder durch Eintauchen des fertigen Papiers (Bogen oder Bahn) in die Leimlösung (Oberflächenleimung) oder durch Eintragen der Leimlösung in den Holländer (Stoffleimung).

[1]) Wochenblatt für Papierfabrikation **1908**, 4118.

Papiere mit starker Oberflächenleimung zeichnen sich durch harten Griff aus. Drückt man das Blatt kräftig mit feuchten Fingern, so fühlt es sich klebrig an und haftet oft an den Fingern. Stark angehaucht und gerieben riecht es nach Tierleim. Beschreibt man es nach dem Zusammenballen und Reiben, so läuft die Tinte aus und schlägt durch.

Der Nachweis von Tierleim kann auf verschiedene Weise erfolgen.

Ein in der Praxis wegen seiner Einfachheit vielfach angewendetes Verfahren zur Unterscheidung von Tierleim und Harzleim besteht darin, daß man mit Hilfe eines brennenden Lichtes Stearin auf das Papier tropft. Bei nur mit Harz geleimten Papieren durchdringen die Tropfen das Papier sofort, bei tierisch geleimten nicht. Entfernt man das Stearin nach dem Erkalten, so ist auf dem tierisch geleimten Papier die getroffene Stelle kaum sichtbar, während sie bei dem Papier mit Harzleim glasig durchscheinend wie ein Fettfleck erscheint. Bei Anwendung dieses Verfahrens darf man aber nicht außer acht lassen, daß sich Papiere, die im Stoff mit Harz und im Bogen mit Tierleim geleimt sind, ebenso verhalten wie die nur mit Tierleim geleimten; auch bei diesen dringt der Tropfen nicht durch. Die Untersuchung auf Harzleim geschieht dann in der S. 387 geschilderten Weise.

Meist wird der Nachweis von Tierleim durch Gerbsäure erbracht, da letztere mit Tierleim einen Niederschlag von gerbsaurem Leim (Leder) bildet. Versetzt man eine nicht allzu dünne Leimlösung mit Gerbsäure, so entsteht ein dicker gallertartiger Niederschlag, und selbst bei starker Verdünnung der Lösung ist noch eine milchigweiße Trübung zu bemerken, aus welcher sich bald Flocken absetzen.

Behufs Ausführung des Versuchs zieht man zunächst das Papier mit destilliertem Wasser aus und dampft den Auszug etwas ein, damit die Reaktion schärfer zu beobachten ist; zu diesem Auszug setzt man nach dem Erkalten Chlorammonium (als Salz) und nach dem Auflösen verdünnte Jod-Jodkaliumlösung in geringem Überschuß; hierdurch fällt die mitaufgelöste Stärke als blaue Jodstärke aus; sie wird abfiltriert und das Filtrat mit einigen Tropfen Alaunlösung und dann mit einer Lösung von Gerbsäure in Wasser versetzt. War das Papier tierisch geleimt, so entsteht sogleich oder nach wenigen Minuten ein mehr oder weniger dicker flockiger Niederschlag.

Will man sich hiermit allein nicht begnügen, so filtriert man den Niederschlag ab, trocknet und glüht ihn mit Natronkalk. War Tierleim vorhanden, so bildet sich Ammoniak, das man mit Curcuma- oder rotem Lackmuspapier (feucht) nachweisen kann, wenn es sich nicht schon durch den Geruch bemerkbar macht.

Cross, Bevan und Brigg's Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Tierleims im Papier[1]). Die Grundlage für das Verfahren ist folgende Reaktion. Wenn man Chlor auf Tierleim ein-

[1]) Journal of the Society of Chemical Industry 27, 260; 1908.

wirken läßt, so bildet sich aus dem Eiweiß des Leims Chloramin (NH_2Cl), welches Jodkaliumstärke blau färbt.

Behandelt man feuchte Papierstücke mit Chlor, legt sie in eine 2 prozentige Lösung von phosphorsaurem Natron (zur Entfernung schädlicher Eisenverbindungen) und dann in Jodkaliumstärkelösung, so tritt schon bei geringem Gehalt an Tierleim Blaufärbung auf. Quantitativ: Behandlung des feuchten Papiers mit Chlor, mindestens einstündiges Aufhängen der Proben in einem kräftigen Luftstrom (Fächer, Ventilator o. a.) behufs Entfernung des Chlors, Zerkleinern des Papiers und Einlegen in eine Lösung von arsenigsaurem Natron ($^1/_{100}$ normal) während einer Stunde, Zurücktitrieren des Überschusses der Arsenlösung mit Jod. 100 Teile Gelatine binden nach den Versuchen der Verfasser 15,4 Teile Chlor.

Vergleichsversuche zwischen dem vorgeschlagenen und dem Kjeldahlschen Verfahren haben zu gut übereinstimmenden Ergebnissen geführt.

Da das Verfahren nach Kjeldahl aber einwandfrei und leichter ausführbar ist als das Chloraminverfahren, so wird sich letzteres kaum einbürgern.

Harzleim.

Die Ansichten, welches bei der Anwendung des Harzleims die wirkenden Faktoren seien, ob freies Harz, ob harzsaure Tonerde oder ein Gemenge beider, sind noch geteilt. Wurster behauptet, die Leimfestigkeit des Papiers werde lediglich durch freies Harz bedingt, andere behaupten, daß sie durch eine Verbindung des Harzes mit der Tonerde bewerkstelligt wird.

Daß auf alle Fälle immer freies Harz im Papier vorhanden ist, dürfte wohl nicht mehr angezweifelt werden, und hierauf stützen sich im wesentlichen die Verfahren für den Nachweis der Harzleimung.

Eines der ältesten beruht darauf, daß eine alkoholische Lösung von Harz, sobald sie mit Wasser stark verdünnt wird, sich durch Ausscheidung von Harz milchig trübt.

Man übergießt einen in kleine Stücke zerrissenen halben Bogen des zu prüfenden Papiers mit absolutem Alkohol und bringt das Gefäß, in dem das Ausziehen vorgenommen wird, etwa eine Viertelstunde lang in heißes Wasser. Gießt man diesen Auszug in destilliertes Wasser, so scheidet sich das Harz aus, und es entsteht eine milchigweiße Trübung.

Diese Reaktion ist indessen nicht sehr empfindlich; bei kleinen Mengen Papier tritt sie meist nur undeutlich auf. Setzt man aber dem Alkohol vor dem Kochen einige Tropfen Salzsäure oder Essigsäure zu, so geht auch das gebundene Harz in Lösung, und die Trübung tritt dann erheblich stärker auf.

Eine sehr deutliche Reaktion erhält man auch, wenn man das Papier mit reiner Essigsäure (Eisessig) ohne Zusatz von Alkohol in der

Wärme auszieht und dann den Auszug mit Wasser versetzt; in diesem Falle genügen schon wenige Quadratzentimeter Papier. Der Versuch kann bequem in einem Reagenzglase ausgeführt werden. Man bringt in dieses kleine Stücke des zu untersuchenden Materials, übergießt mit 2—3 ccm Eisessig, läßt einige Male aufkochen und füllt das Glas mit destilliertem Wasser; ist Harzleim vorhanden, so entsteht eine dicke weiße Trübung, andernfalls bleibt die Flüssigkeit klar.

Schwaches Opalisieren der Flüssigkeit ist nicht als Beweis für die Anwesenheit von Harzleim anzusehen; die Essigsäure kann nämlich unter Umständen geringe Mengen anderer Stoffe in Lösung bringen, welche diese Erscheinung hervorrufen; sie entzieht z. B. etwa vorhandenem Holzschliff ganz geringe Mengen Harz, löst bei vorhandenem schwefelsauren Kalk einen geringen Bruchteil dieses Füllstoffes auf usw. In diesen Fällen tritt beim Verdünnen mit Wasser schwaches Opalisieren ein, das aber mit der Reaktion, welche von Harzleim herrührt, kaum verwechselt werden kann. Um jedoch jeden Zweifel zu beseitigen, tut man gut, einen Teil des Alkohol- oder Essigsäureauszuges zur Trockne zu verdampfen und sich von der harzigen Beschaffenheit des Rückstandes zu überzeugen.

Morawski[1]) schlägt vor, die Storchsche Reaktion zum Nachweis von Harzöl auch bei der Untersuchung von Papier auf Harzleimung anzuwenden. Löst man etwas Kolophonium in einem trockenen Reagenzglase durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und läßt nach dem Erkalten vorsichtig einen Tropfen konzentrierte Schwefelsäure an dem Glase hinunterfließen, so entsteht eine rote bis violette Färbung, die aber sogleich wieder verschwindet, um einer braungelben Platz zu machen. Die Reaktion ist sehr empfindlich und zeigt noch sehr geringe Mengen Harz an. Zum Nachweis im Papier verfährt man mit etwa 10 qcm Papier ebenso. Wegen der ätzenden Eigenschaften der beiden Reagenzien ist Vorsicht geboten.

Ein weiteres Verfahren, das sich durch große Einfachheit in der Versuchsausführung auszeichnet, ist das folgende[2]). Man schneidet aus dem zu prüfenden Material ein etwa handgroßes Stück heraus, legt es auf eine hohle Unterlage (Glasschale, Uhrglas, Trinkglas o. a.) und läßt aus einer Tropfflasche etwa 4—6 Tropfen Äther auf die Mitte des Blattes fallen. Der Äther breitet sich auf dem Blatt mehr oder weniger aus und ist nach kurzer Zeit verdunstet; die Verdunstung kann durch Zufächeln oder Zublasen von Luft noch befördert werden, so daß der ganze Versuch kaum 15—20 Sekunden in Anspruch nimmt. Bei harzgeleimten Papieren zeigt sich dann ein mehr oder weniger deutlicher Harzrand. Bildet sich nach der ersten Verdunstung kein

---

[1]) Über eine empfindliche Reaktion zum Nachweise von Fichtenharz. Von Th. Morawski. Mitteilungen aus dem k. k. Technologischen Gewerbe-Museum in Wien 1888, Nr. 1 und 2, S. 13.

[2]) Über ein neues einfaches Verfahren zum Nachweis von Harzleim in Papier. Vom Verfasser. Mitt. aus dem Königlichen Materialprüfungsamt **1892**, 80.

Rand, so tut man gut, noch ein zweites oder drittes Mal zu tropfen, da zuweilen bei Papieren mit wenig Harzleim, z. B. bei gleichzeitig vegetabilisch und tierisch geleimten, der Rand weniger deutlich erscheint als sonst.

Aus Fig. 36 ist zu ersehen, wie die Reaktion auftritt. Die Figuren zeigen 4 verschiedene Papiersorten, welche in der eben geschilderten Weise behandelt und dann in durchfallendem Licht photographisch aufgenommen wurden.

Besonders wertvoll dürfte sich dieses Verfahren beim Prüfen von Büchern, Druckwerken, Handschriften, Landkarten usw. erweisen, da man diese direkt, ohne Teile davon zu entnehmen, dem Versuch unter-

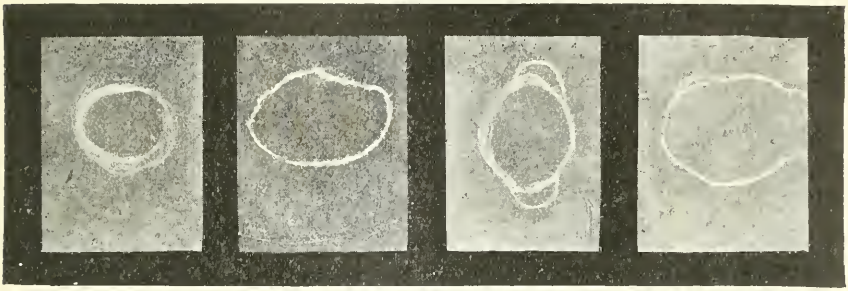


Fig. 36.

werfen kann. Der zurückbleibende Harzrand wird das Versuchsobjekt in den meisten Fällen nicht entwerten: man kann sich in diesen Fällen mit einem Raum begnügen, der für einen einzigen Tropfen ausreicht, da dieser schon, entweder beim ersten Male oder im Wiederholungsfall, das Harz anzeigt.

In den weitaus meisten Fällen wird es dem Ermessen des Untersuchenden freistehen, sich des einen oder anderen der geschilderten Verfahren zu bedienen; er wird sich dabei leiten lassen von äußeren Umständen, etwa von den zur Verfügung stehenden Reagenzien, der Menge des vorhandenen Papiers usw. In einigen besonderen Fällen aber wird er eine Auswahl zu treffen haben. Handelt es sich z. B. um ein gefettetes Papier, so kann man dieses nicht durch Ausziehen mit Alkohol oder Eisessig untersuchen, da dann auch das Fett in Lösung geht und nachher mit Wasser eine Trübung gibt; ebensowenig kann man in diesem Falle die Wiesnersche Reaktion anwenden, da schon das vorhandene Fett Ursache einer Färbung im Verein mit Schwefelsäure werden würde; auch die Äther-Tropfmethode läßt hier im Stich, da schon durch das Fett allein ein Rand erzeugt wird. Es bleibt also für diesen Fall nur die Morawskische Reaktion übrig, wobei man allerdings die wohl immer zutreffende Voraussetzung machen muß, daß zum Fetten des Papiers keine Harzöle Verwendung gefunden haben, denn diese geben die Morawskische Reaktion ebenfalls. Auch bei gefärbten

Papieren wird man nicht immer jede der angeführten Methoden anwenden können; je nach dem Verhalten des Farbstoffes den anzuwendenden Reagenzien gegenüber wird man eine Auswahl vorzunehmen haben. Kurz, man kann zum Nachweis des Harzes im Papier nicht gut eine allgemeine Vorschrift geben, die auch alle besonderen Fälle in sich schließt; der Untersuchende muß vielmehr von Fall zu Fall selbst seine Entscheidung treffen.

Zur Bestimmung der Menge des vorhandenen Harzes (frei und gebunden) kocht man das Papier mit etwa 5 prozentiger Natronlauge, filtriert, wäscht mit heißem Wasser aus und setzt zu dem Filtrat Schwefelsäure. Das hierbei ausgeschiedene Harz wird durch Schütteln mit Äther aufgenommen und bestimmt.

Kaseinleim.

Kasein, meist in Form von Ammonium-Albumin, wird in einigen Fabriken beim Leimen mitverwendet[1]), um dem Papier erhöhte Leimfestigkeit und besseren Griff zu verleihen. Bei der Herstellung gestrichener Papiere findet es zum Binden des Striches gleichfalls Verwendung. Zum Nachweis von Kasein benützt man am besten die Reaktion von Adamkiewicz, nach der sich eine Mischung von 1 Vol. konzentrierter Schwefelsäure und 2 Vol. Eisessig nach Zusatz von Kasein beim Erwärmen schön rotviolett färbt. Tierleim gibt diese Färbung nicht.

Das Ausziehen des Kaseins aus dem Papier erfolgt durch Behandeln mit Boraxlösung oder schwachen Laugen. Die Ausscheidung aus der Lösung erfolgt dann durch Ansäuern und, wenn nötig, durch Kochen mit Essigsäure.

Das abgeschiedene Eiweiß wird abfiltriert, getrocknet und .in angegebener Weise geprüft. Entsteht (bei sehr geringen Mengen Eiweiß) kein Niederschlag, so dampft man das Ganze zur Trockene ein und prüft den Rückstand.

Zuweilen tritt bei der Ausführung der Reaktion so starke Gelbfärbung ein, daß die violette Färbung verdeckt wird.

Stärke.

Die Stärkeleimung, welche als solche bei uns nicht mehr in Gebrauch ist, ist älteren Datums als die animalische und vegetabilische Leimung; schon in den Papyri der alten Ägypter finden wir Stärke, ferner in den Erzeugnissen der arabischen Papiermacher.

Wiesner[2]) hat nachgewiesen, daß beispielsweise alle Papiere des Papyrus Erzherzog Rainer ausschließlich durch Stärke beschreibbar gemacht worden sind.

Gegen Ende des 14. Jahrhunderts tritt die tierische Leimung bei Papieren auf, dann im Anfang des 19. Jahrhunderts die Harzleimung,

[1]) Hofmann, Handbuch der Papierfabrikation, 1891, S. 380.

[2]) Mitt. a. d. Sammlung des Papyrus Erzherzog Rainer 1887, S. 45.

und von da ab geht die Bedeutung der Stärke als Leimungsmittel mehr und mehr zurück. Verwendet wird sie aber für verschiedene Zwecke auch heute noch, obwohl die Ansichten über die Zweckmäßigkeit und den Nutzen ihrer Anwendung in den Fachkreisen weit auseinandergehen. Sie dient zur Verbesserung der Leimung, zum besseren Festhalten der Füllstoffe, direkt als Füllstoff, als Schönungs- und Appreturmittel; zur Erhöhung der Dichte, Steifheit und Härte usw., meist in Form von Kleister, aber auch roh, nur mit Wasser angerührt. Verwendung findet meist Kartoffelstärke als billigste Stärkesorte.

Der Nachweis der Stärke im Papier geschieht mit Hilfe von stark verdünnter Jod-Jodkaliumlösung; bringt man einen Tropfen auf stärkehaltiges Papier, so entsteht eine Blau- oder Violettfärbung infolge der Bildung von Jodstärke. Die Jodlösung muß sehr verdünnt sein, weil sonst die Blaufärbung des Papiers durch die braune Farbe der Lösung verdeckt wird.

Zur Bestimmung der Menge der vorhandenen Stärke wird letztere durch Behandlung des Papiers mit Diastase oder verdünnter Säure in Zucker übergeführt und dieser mit Hilfe der hierfür bekannten Verfahren bestimmt.

Viskose.

Viskose, hergestellt durch Behandlung von Zellstoff mit Alkalien und Schwefelkohlenstoff, ein Cellulosexanthogenat, ist als Zusatz bei der Harzleimung in Vorschlag gebracht und auch schon vielfach verwendet worden. Sie soll dem Papier erhöhte Festigkeit, Härte und besseren Griff verleihen. Als eigentliches Leimmaterial kommt sie nicht in Frage, da sie, auch in großen Mengen angewendet, kein leimfestes Papier ergibt. Ihre Anwendung ist z. Z. auf Packpapier und ähnliche Erzeugnisse beschränkt, da sie wegen ihrer Färbung bei Herstellung weißer Papiere nicht verwendet werden kann. Die Frage des Nachweises von Viskose im Papier bedarf noch gründlicher Durcharbeitung.

Klemm[1]) führt ihn an der Hand des mikroskopischen Bildes. Die Papierfasern sind nach seinen Beobachtungen wie mit einem Netz wirrer Fäserchen umsponnen, die sich in Jodkaliumlösung grau mit einem Stich ins Bräunliche, mit Chlorzinkjodlösung violett färben.

Wachs, Paraffin, Stearin, Fett, Öl.

Diese Stoffe werden bei der Herstellung von Sondererzeugnissen der Papierindustrie (Pauspapier, Paraffinpapier usw.) benutzt, teils als Zusatz zum Papierstoff, teils zum Tränken der fertigen Bahn.

Zum Nachweis zieht man möglichst große Mengen in einem Extraktionsapparat mit Äther, Chloroform o. a. aus, verdunstet auf dem Wasserbade und untersucht den Rückstand auf sein chemisches Verhalten, Jodzahl, Verseifungszahl usw.

---

[1]) Klemm, Handbuch der Papierkunde. 1904. S. 255.

Bestimmung der Filtriergeschwindigkeit und Scheidungsfähigkeit von Filtrierpapier.

Bei der Beurteilung von Filtrierpapier spielt die Geschwindigkeit, mit der Flüssigkeiten durchlaufen, eine hervorragende Rolle; unter sonst gleichen Umständen wird das Papier um so wertvoller sein, je schneller das Durchlaufen erfolgt. Diese Eigenschaft des Filtrierpapiers kann man zahlenmäßig zum Ausdruck bringen, indem man die Zeit bestimmt, die eine bestimmte Menge Wasser braucht, um unter einem bestimmten Druck durch eine bestimmte Fläche des Papiers hindurchzulaufen. Meist geht man so zu Werke, daß man Filter von bestimmter Größe in Trichter von bestimmtem Winkel legt und eine bestimmte Wassermenge auf das Filter bringt. Bei diesem Vorgehen sind aber die Versuchsbedingungen nicht immer die gleichen; die wirkende Fläche des Filters ist nicht immer gleich groß, der Wasserdruck schwankt, und außerdem kann das Ergebnis durch Nebenumstände (z. B. Saugwirkungen) beeinflußt werden.

Bei dem unter Zugrundelegung des Mariotteschen Prinzips gebauten Herzbergschen Filtrier-Apparat [1]) werden diese Fehlerquellen vermieden. Er gestattet, diejenige Wassermenge zu bestimmen, die in einer Minute bei einem Wasserdruck von 50 mm (Wasserwärme 20° C) durch 100 qcm Papier läuft.

Um einen Überblick über die Filtriergeschwindigkeit der im Handel vorkommenden Filtrierpapiersorten für analytische Zwecke zu gewinnen, wurden 30 verschiedene Proben aufgekauft und in geschilderter Weise geprüft. Die in der Minute durchlaufende Wassermenge schwankte von 23 ccm bis zu 760 ccm; die Verteilung innerhalb dieser Grenzen zeigt die nachfolgende Zusammenstellung.

0—100 ccm	101—200 ccm	201—300 ccm	301—400 ccm	401—500 ccm	501—600 ccm	601—700 ccm	701—800 ccm
4 Papiere	3 Papiere	7 Papiere	4 Papiere	3 Papiere	3 Papiere	4 Papiere	2 Papiere

Eine zweite wichtige Eigenschaft der Filtrierpapiere ist ihre Scheidungsfähigkeit; man versteht hierunter die Fähigkeit, feste in Flüssigkeiten schwimmende Körper, wie Niederschläge usw., beim Filtrieren mehr oder weniger vollkommen zurückzuhalten. Um sich in dieser Hinsicht ein Bild von der Brauchbarkeit eines Filtrierpapiers für chemische Arbeiten zu verschaffen, prüft man es zweckmäßig mit einem Baryumsulfatniederschlag in folgender Weise.

Gleiche Teile einer Baryumchloridlösung (122 g Salz in 1 Liter Wasser) und Kaliumsulfatlösung (87 g Salz in 1 Liter Wasser) werden einmal heiß und einmal kalt miteinander vermischt. Die heiße Fällung wird heiß, die kalte in kaltem Zustande filtriert. Aus dem zu prüfenden

[1]) Herzberg, Papierprüfung, III. Aufl., S. 130.

Papier wird ein Rundfilter von etwa 10 cm Durchmesser geschnitten, in gewöhnlicher Weise in den Trichter glatt eingelegt und mit Wasser angefeuchtet.

Papiere mit hervorragender Scheidungsfähigkeit ergeben selbst bei kalt gefälltem und kalt filtriertem Baryumsulfat klare Filtrate; andere lassen bei kalter Fällung die Flüssigkeit trübe durchlaufen, liefern aber bei heiß gefälltem und heiß filtriertem Niederschlag eine klare Lösung; noch andere zeigen in beiden Fällen trübe durchlaufende Flüssigkeiten. Zu achten ist bei den Versuchen auf möglichst gleichmäßige Behandlung der Baryumniederschläge; durch starkes Schütteln z. B. kann sich der Niederschlag so verändern, daß er weniger stark durch das Filter geht als vorher.

Handelt es sich um Filtrierpapiere für gewerbliche Zwecke oder um solche des Haushaltes, so wird man naturgemäß bei der Prüfung den Verwendungszweck berücksichtigen und nicht etwa die Brauchbarkeit eines Kaffeefiltrierpapieres nach seinem Verhalten zu einer Baryum sulfatfällung beurteilen.

Nachweis von freiem Chlor und freier Säure.

Papiere, die freies Chlor und freie Säure enthalten, gehören zu den Seltenheiten. Die ganzen Verhältnisse, unter denen das Papierblatt entsteht, machen schon das Hineingelangen von Chlor und Säure in das Papier außerordentlich schwierig. Überschüssiges Chlor aus dem Halbstoff wird durch Hinzufügen von Entchlorungsmitteln und durch die großen Wassermengen, mit denen die Faser in Berührung kommt, unschädlich gemacht. Die in dem Stoff etwa vorhandene Säure, sei sie nun beim Bleichen direkt zugesetzt oder durch den Alaun oder Sulfitzellstoff o. ä. hineingelangt, wird teils gebunden, teils durch den Waschprozeß entfernt.

Der Nachweis des freien Chlors im Papier geschieht in ähnlicher Weise wie bei Prüfung des Halbzeuges; man nimmt hierbei bekanntlich eine geringe Menge des zu prüfenden Stoffes aus dem Holländer, preßt mit der Hand aus und läßt wenige Tropfen einer Kaliumjodidstärkelösung darauf fallen; ist noch freies Chlor vorhanden, so färbt sich das Halbzeug infolge der Bildung von Jodstärke mehr oder weniger blau.

Bei der Prüfung des fertigen Papiers verfährt man am besten in der Weise, daß man es in Stücke zerschneidet, diese durch destilliertes Wasser zieht und sie dann abwechselnd mit Kaliumjodidstärkepapier über einanderschichtet; das Ganze beschwert man mit einer Glasplatte.

Das Wasser zieht etwa vorhandenes Chlor allmählich aus, das Chlorwasser wirkt auf das Reagenzpapier und erzeugt mehr oder weniger blaue Streifen und Flecken.

Wenn es so ziemlich einfach ist, sich von dem Vorhandensein freien Chlors zu überzeugen, so ist der Nachweis freier Säure schwieriger.

Eine möglichst große Menge des zerkleinerten Papiers übergießt man in einem Becherglase mit einer möglichst geringen Menge destillierten Wassers; das Ganze erwärmt man etwa eine Stunde lang mäßig, wobei ein häufiges Umrühren der Masse von Vorteil ist. Man darf dann wohl mit Sicherheit annehmen, daß der weitaus größte Teil aller im Papier enthaltenen, durch Wasser ausziehbaren Stoffe, also auch die freie Säure, in Lösung gegangen ist; die letzten Reste von Säure werden allerdings vom Papier außerordentlich hartnäckig zurückgehalten. Man gießt den Auszug ab und arbeitet nun bei der weiteren Untersuchung allein mit diesem. Dasjenige Mittel, dessen man sich in der Chemie gewöhnlich zum Nachweis der freien Säuren bedient, das blaue Lackmuspapier, läßt sich im vorliegenden Falle nicht anwenden, da in dem Auszug in den meisten Fällen Tonerdesalze vorhanden sind, welche ebenfalls blaues Lackmuspapier rot färben.

Ein Farbstoff, der nicht durch Tonerdesalze, wohl aber durch freie Säure verändert wird, ist das Kongorot, und dieses kann man im vorliegenden Fall verwenden. Man bringt in einen Teil des erhaltenen Auszuges ein Stück Kongopapier[1]), das sich dann bei Gegenwart freier Säure mehr oder weniger rein blau färbt. Eine dunkelviolette Färbung kann auch vom Alaun herrühren. Man kann auch so vorgehen, daß man eine schwache Kongorotlösung auf das Papier gießt und beobachtet, ob der Farbton rein rot bleibt. Die Empfindlichkeit des Kongofarbstoffes ist erheblich geringer als die des Lackmus, und man wird sich nicht immer mit der Kongoreaktion zufrieden geben können. In solchen Fällen wird der wäßrige Auszug aus dem Papier mit Normalkalilauge unter Anwendung von Tropäolin als Indikator titriert.

Für den Nachweis freier schwefliger Säure im Papier hat Stockmeier vorgeschlagen, 50 g Papier in einem Destillationsapparat mit Wasser zu kochen, das Destillat in Jod-Jodkaliumlösung zu leiten und die entstandene Schwefelsäure mit Baryumchlorid zu fällen.

Pergamentpapiere, die säurehaltig sind, gehören nicht zu den Seltenheiten. Dem Materialprüfungsamt sind wiederholt derartige Papiere vorgelegt worden, die infolge ihres Gehaltes an freier Schwefelsäure auf dem Lager so mürbe und brüchig wurden, daß sie nicht mehr zusammengefaltet werden konnten. Bei dem geringsten Versuch, sie zu biegen, brachen sie durch. Begießt man derartige Papiere mit Kongorot, so schlägt die Farbe sofort in blau um. Die Mengen Säure, berechnet als wasserfreie Schwefelsäure (H_2SO_4), die bei dem Titrieren des wäßrigen Auszuges derartiger Papiere gefunden wurden, schwankten von 0,17 bis 0,57 %.

Gut ausgewaschene Pergamentpapiere sollen höchstens Spuren freier Säure enthalten.

[1]) Hergestellt durch Eintauchen von Filtrierpapier in eine kochende Lösung von wenig Kongorot in Wasser.

Metallschädliche Bestandteile in Papier.

Von den Papieren, welche zum Umhüllen von Metallen Verwendung finden, also zum Verpacken von Nähnadeln, Messern, Blattmetallen usw., verlangt der Verbraucher mit Recht, daß sie frei von Stoffen sind, die das in Frage kommende Metall angreifen. Von diesem Gesichtspunkt ausgehend wird bei Bestellung derartiger Papiere dem Fabrikanten gewöhnlich vorgeschrieben, das Papier „chlor- und säurefrei" zu liefern. Mit dieser Bestimmung im Vertrag glaubt der Bezieher alles getan zu haben, um seine Metallwaren gegen schädliche Einflüsse durch das Papier geschützt zu wissen. Es herrscht eben weit verbreitet die Ansicht, daß Papier, welches frei von Chlor und Säure ist, sich ohne weiteres zum Einschlagen jedweder Metallwaren eignet.

Es erscheint daher angebracht, darauf hinzuweisen, daß die Ursache der Einwirkung auf Metalle ganz verschiedenartig sein kann, und daß die Gewährleistung für die Güte des Papiers von einem anderen Gesichtspunkt aus gefordert und gegeben werden sollte, als es jetzt meist geschieht.

Wird Blattsilber von dem zum Verpacken benutzten Papier angegriffen, so werden meist Schwefel oder Schwefelverbindungen, die durch Zellstoffe oder Antichlormittel in das Papier kommen können, die Ursache sein; dasselbe Papier, zum Umhüllen blanker Stahlwaren benutzt, könnte sich vorzüglich bewähren, weil eine Einwirkung von Schwefel oder Sulfiden auf Stahl nicht so leicht vorkommen dürfte. Enthält ein Papier gleichzeitig Chloride und Alaun, so sind, worauf Dr. Wurster schon 1888 in der Papierzeitung hingewiesen hat, bei feuchter Luft die Bedingungen für die Bildung von Salzsäure gegeben; in einem solchen Papier würden Stahlwaren Rost ansetzen. Beim Verpacken von Blattsilber in einem solchen Papier hätte man schädliche Einflüsse viel weniger zu befürchten.

Die Prüfung von Papieren, die zum Umhüllen von Stahlwaren, Silber, leonischen Erzeugnissen usw. bestimmt sind, erfolgt nach dem Vorschlag von Dr. Stockmeier[1]) am besten auf empirischen Wege, da hier die chemische Analyse oft im Stich läßt. Unechtes Blattgold, Blattsilber, Stahlplatten o. a., je nach der Art des zu umhüllenden Gegenstandes, werden abwechselnd mit dem zu prüfenden Papier geschichtet und längere Zeit in feuchter Luft teils bei Zimmerwärme, teils bei etwa 50° C aufbewahrt. Zeigen die Metalle dann keine Veränderung, so kann man die Papiere technisch als frei von Stoffen ansehen, die das in Frage kommende Metall angreifen. Um sicher zu sein, daß bei einer Veränderung der Metalle nicht äußere Einflüsse mitgewirkt haben, setzt man gleichzeitig einen blinden Versuch unter Verwendung von reinem Filtrierpapier an.

---

[1]) Papierzeitung 1892, Nr. 89.

Vergilbung.

Als Vergilbung bezeichnet man die Änderung des Farbtones eines Papiers beim Lagern; sie ist in mehr oder minder hohem Maße und in mehr oder weniger langen Zeiträumen bei allen Papieren zu beobachten und ist vorzugsweise auf die Einwirkung von Licht, Luft und Wärme zurückzuführen. Am schnellsten geht die Vergilbung bei Einwirkung von Licht oder Wärme vonstatten; werden diese beiden Faktoren ausgeschlossen, wird das Papier also unter Abschluß von Licht in ungeheizten Räumen aufbewahrt, so hält es sich lange unverändert.

Am leichtesten vergilben wie bekannt Papiere mit verholzten Fasern, also in erster Linie holzschliffhaltige Erzeugnisse; bei diesen bemerkt man schon, wenn sie nur kurze Zeit von der Sonne beschienen wurden, den Beginn der Vergilbung. Je mehr verholzte Fasern sie enthalten, um so stärker vergilben sie. Das gleiche Verhalten zeigen Papiere, die mit Farbstoffen getönt sind, die nicht lichtecht sind.

Aber auch holzfreie Papiere, ohne Zusatz derartiger Farben hergestellt, vergilben oft ziemlich stark, und nach den Untersuchungen von Dr. Klemm sind hier vorzugsweise seifenartige Verbindungen des Eisens mit Harz- und Fettkörpern die Ursache.

Die Menge dieser Verbindungen gibt ein Maß für die Beurteilung der Vergilbungsneigung.

Als bestes Mittel, diese Seifen aus dem Papier herauszulösen, empfiehlt Klemm eine Mischung von 2 Tl. Äther und 1 Tl. Alkohol.

Mit diesen Anhaltspunkten ist der Weg zur Ermittlung der Vergilbungsneigung eines Papiers gegeben.

Aus einer abgewogenen Menge Papier (3 g) werden die Eisenseifen in einem Extraktionsapparat (z. B. Thorn, Soxhlet) mit Hilfe des Äther-Alkoholgemisches ausgezogen, und dann wird der Gehalt an Eisen bestimmt. Hierzu wird der Auszug zur Trockne verdampft, geglüht und der Rückstand mit Säure aufgenommen.

Für die Eisenbestimmung leistet in den meisten Fällen das auf Farbvergleich beruhende Verfahren mit Hilfe von Rhodanammonium und einer titrierten Lösung von Eisenchlorid oder Ammoniakeisenalaun in der von Lunge und v. Kéler ausgearbeiteten Form gute Dienste. Es erlaubt die Bestimmung auf eine Genauigkeit von $\pm$ 0,000001 g Eisen, wenn 5 ccm des Auszuges zur Untersuchung benutzt werden. Die Gesamtmenge des vorhandenen Eisens darf aber nicht mehr als 0,00002 g betragen. Ist mehr Eisen vorhanden, und hat man den Auszug zunächst so hergestellt, daß 5 ccm 1 g Papier entsprechen, so muß man entweder den Auszug entsprechend verdünnen oder aber das Eisen in anderer Weise bestimmen.

Der in Form von Eisenseifen in Papieren vorhandene Gehalt an Eisen schwankt nach den bisherigen Erfahrungen zwischen 0,0002 g und 0,01 g in 100 g Papier oder 0,2 g bis 10 g in 100 kg Papier

Die einwandfreieste Beurteilung eines Papiers auf Vergilbung wird immer die direkte Belichtung gestatten, jedoch ist ihre Ausführung,

namentlich im Winter, sehr zeitraubend. Die Bestrahlung mit künstlichem Licht kann zunächst noch keine ausschlaggebenden Ergebnisse liefern, da es noch an Vergleichen mit dem Sonnenlicht fehlt.

Für ein genaueres Studium der Papierprüfungsmethoden, insbesondere auch der mechanischen, wird verwiesen auf nachstehende

Literatur.

Behrens, Anleitung zur mikrochemischen Analyse, Hamburg 1896.

Beveridge, Papermakers' Pocket Book, London 1901.

Clapperton, Practical Paper Making, London 1894.

Cross & Bevan, Cellulose, London 1895.

Cross & Bevan, Researches on Cellulose I und II, 1895—1905.

Erdmann - König, Warenkunde, Leipzig 1895.

Exner, Untersuchungen der Eigenschaften des Papiers, Wien 1864.

Griffin & Little, The Chemistry of Paper Making, New York 1894.

Gross, An Essay of Paper-Testing, London 1903.

Hanausek, Lehrbuch der technischen Mikroskopie, Stuttgart 1901.

Herzberg, Papier-Prüfung, III. Aufl. Berlin, 1907.

Herzberg - Marteau, Analyse et Essais des Papiers, Paris 1894.

Herzberg, Il Saggio delle Carte. Übersetzt und herausgegeben vom Kgl. Ital. Handelsministerium in Rom. 1897.

Herzberg, Neues auf dem Gebiete der Papierprüfung in den Jahren 1908 und 1909. (Mitteilungen a. d. Königl. Materialprüfungsamt 1909 und 1910.)

Hofmann, Handbuch der Papierfabrikation, Berlin 1891.

Hofmann, Normalpapier, Berlin 1892.

v. Höhnel, Die Mikroskopie der technisch verwendeten Faserstoffe, II. Aufl., Wien 1906.

v. Hoyer, Das Papier, seine Beschaffenheit und deren Prüfung, München 1882.

v. Hoyer, Die Fabrikation des Papiers, Braunschweig 1887.

v. Hoyer, Über die Entstehung und Bedeutung der Papiernormalien sowie deren Einfluß auf die Fabrikation, München 1888.

Kirchner, Das Papier, Biberach.

Klemm, Papier-Industrie-Kalender, Leipzig.

Klemm, Handbuch der Papierkunde, Leipzig 1910.

Lohnes, Papier-Kalender, Dresden.

Melnikoff, Prüfung von Papier und Pappe, Petersburg 1906.

Mierzinski, Handbuch der praktischen Papierfabrikation, Wien 1886.

Müller Qualitative und quantitative Bestimmung des Holzschliffes im Papier, Berlin 1887.

Müller - Haussner, Die Herstellung und Prüfung des Papiers, Berlin 1905.

Muspratts Chemie, 6. Band, Braunschweig 1898, Artikel „Papierprüfung" von Dr. Klemm.

Muth, Jahrbuch der Papierindustrie, Leipzig 1890.

Rejtö, Anleitung für Private zur Durchführung der Papierprüfung, Budapest 1893.

Rossel, Papiere und Papierprüfung mit Berücksichtigung der in der Schweiz verwendeten Schreib- und Druckpapiere, Biel 1895.

L. Rostaing, M. Rostaing et Fleury Percie du Sert, Végétaux propres à la fabrication de la Cellulose et du Papier, Paris 1899.

Schacht, Prüfung der im Handel vorkommenden Gewebe, Berlin 1853.

Sindall, Paper Technology, London 1906.

Valenta, Das Papier, Halle 1904.

Vétillart, Etudes sur les fibres végétales textiles, Paris 1876.

Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches, 8. Lieferung, Leipzig 1902, Artikel: Papierfasern.

Wiesner, Einleitung in die Technische Mikroskopie, Wien 1867.
Wiesner, Die mikroskopische Untersuchung des Papiers, Wien 1887.
Wiesner, Mikroskopische Untersuchung alter ostturkestanischer und anderer asiatischer Papiere, Wien 1902.
Winkler, Der Papierkenner, Leipzig 1887.
Winkler, Die Trockengehaltsbestimmung der Papierfaserstoffe (Ermittelung des Wassergehaltes), Leipzig 1902.
Winkler-Karstens, Papier-Untersuchung. Leipzig 1902.
Wurster, Collage et Nature du Papier, Paris 1901.

Tinte.

Von

Hofrat Osw. Schluttig,

Direktor der Tintenfabrik von Aug. Leonhardi in Loschwitz bei Dresden.

A. Übersicht.

Tinte ist eine Flüssigkeit, welche zur Hervorbringung sichtbarer Zeichen mittels Schreib-, Zeichen- oder Ausziehfeder auf Papier, Textilstoffen, Haut, Holz, Metall, Glas usw. dient.

Die Rohstoffe zur Herstellung von Tinten finden sämtlich auch ausgedehnte Anwendung in anderen Zweigen der chemischen Industrie. Es kann daher auf eine Beschreibung der Methoden zu ihrer Untersuchung hier verzichtet und auf die einschlägigen Kapitel des vorliegenden Handbuchs verwiesen werden.

Eine Besprechung der Zwischenprodukte und der Kontrolle des Betriebes ist bei den so zahlreichen Sorten und überaus verschiedenartigen Herstellungsweisen, die überdies meist zu den Fabrikgeheimnissen gehören, nicht tunlich.

Bevor die Prüfungsmethoden selbst besprochen werden, soll zunächst eine Übersicht und Charakteristik der hauptsächlichsten Tintensorten vorangehen. Denn in der bisherigen Literatur über Tinte findet man zwar eine große Zahl meist empirisch zusammengestellter Rezepte, nicht aber eine vergleichende Übersicht. Und gerade eine solche erscheint zur Orientierung für diejenigen, welche sich mit dieser Spezialität noch nicht eingehender zu beschäftigen Gelegenheit hatten, notwendig, da nur ein Überblick über das ganze Gebiet eine schnelle und sichere Beurteilung ermöglicht.

Von den zahlreichen Tintensorten sollen nur die gangbaren Handelsmarken behandelt werden, nicht aber die vielfachen Spezialitäten von untergeordnetem Interesse, welche ja häufig nichts weiter als Spielereien sind.

Unter den Tinten des Handels werden gewöhnlich folgende zehn Sorten unterschieden:

1. Gallustinten (Schreib- und Kopiertinten),
2. Blauholztinten - - -
3. Farbige Tinten - - -

4. Zeichentinten oder Ausziehtuschen,
5. Hektographentinten,
6. Autographie- (lithographische) Tinten,
7. Bronzetinten,
8. Signier- und Wäschezeichentinten,
9. Ätztinten,
10. Sympathetische Tinten.

Diese Aufzeichnung leidet an der Inkonsequenz, daß einige Sorten nach ihrer Zusammensetzung, andere nach ihrem Zwecke gekennzeichnet sind.

Eine Einteilung nach der durch ihre Zusammensetzung bedingten Beschaffenheit liefert den Anfang zu einem systematischen Gange der Tintenanalyse, während eine solche nach dem Zwecke das Wesen und den Wert des wichtigsten Teils der Tintenuntersuchung, nämlich der amtlichen Tintenprüfung, klar macht.

Aus diesen Gründen möge hier eine doppelte Übersicht nach den genannten zwei Gesichtspunkten erfolgen.

Wenn die Grenzen zwischen den einzelnen Abteilungen auch nicht immer absolut scharf hervortreten, so wird es doch in der Regel gelingen, die verschiedenen Sorten ihrem Hauptcharakter nach einreihen zu können. Es werden die Übersichten dem untersuchenden Chemiker immerhin genügende Anhaltspunkte für eine vorläufige Beurteilung bieten, auf Grund deren die weitere Prüfung wesentlich erleichtert wird.

I. Übersicht nach der Beschaffenheit.

a) Die Tinte ist eine Suspension.

I. Der suspendierte Farbstoff ist anorganisch: Bronzetinten, weiß färbende Tinten, rußhaltige schwarze flüssige Tuschen und Tinten.

II. Der suspendierte Farbstoff ist organisch: manche farbige Wäschezeichentinten, Gallustinten, welche keine klare filtrierbare Lösung sind (bis Mitte vorigen Jahrhunderts gebräuchlich).

b) Die Tinte ist eine klare Lösung.

I. Die Tinte ist farblos oder nur wenig gefärbt: sympathetische Tinten, einige Signier- und Ätztinten (Flußsäure, Alkalilaugen usw.).

II. Die Tinte ist derart intensiv gefärbt, daß sie bereits genügend farbgesättigte Schriftzüge gibt und behält dieselbe Färbung, mit welcher sie aus der Feder fließt, auch nach dem Eintrocknen der Schriftzüge bei:

1. Der Farbstoff ist anorganisch, z. B. Berlinerblautinte.
2. Der Farbstoff ist organisch:
   a) natürlich: Tinten aus Pflanzenextrakten ohne solche Metallsalze, welche die ursprüngliche Färbung verändern, wie die

des Chroms, Eisens, Kupfers, der Tonerde usw., Tinten aus Indigo, Karmin u. a.,

b) künstlich: die meisten Teerfarbentinten, Autographietinten.

III. Die Tinte ist, wie bei II, ebenfalls intensiv gefärbt, ändert aber ihre Färbung nach dem Eintrocknen der Schriftzüge.

1. Alle diejenigen Gallustinten, welche eine klare, filtrierbare Lösung sind.
2. Die Mehrzahl der Blauholztinten und Farbholztinten überhaupt.
3. Einige Hektographentinten.
4. Die meisten Signier- und Wäschezeichentinten, z. B. Anilinschwarztinten, angefärbte Höllensteintinten u. a. m.

Bei dieser Einteilung werden die Unterarten durch die Beschaffenheit ihres Farbstoffes gekennzeichnet. Letztere lassen sich wieder, wie aus vorstehendem schon teilweise hervorgeht, in drei Gruppen trennen:

Die 1. Gruppe umfaßt Farbstoffe, welche in der Tinte bereits fertig gebildet enthalten sind — gleichgültig, ob suspendiert oder gelöst — und sich beim Eintrocknen der Schriftzüge nicht verändern, wie die Bronzen, Mineralfarben, die meisten Teerfarben u. a. m.

Die 2. Gruppe enthält solche, welche in der Tinte ebenfalls schon sichtbar sind, die sich aber beim Eintrocknen der Schriftzüge durch den Einfluß der Luft und die Bestandteile des Papiers usw. verändern, indem ihre Nuance eine andere wird, wie die Teerfarben einiger Hektographentinten und die Farbstoffe der meisten Blauholztinten.

Die 3. Gruppe endlich umfaßt diejenigen, welche in der flüssigen Tinte noch nicht fertig gebildet enthalten sind, da ihre Komponenten noch unverbunden nebeneinander bestehen. Hier bildet sich der Farbstoff erst während und nach dem Eintrocknen der Schriftzüge, teils von selbst ebenfalls durch den Einfluß der Luft und die Bestandteile des Papiers, wie die Eisenverbindungen der Gallussubstanzen, oder er wird hervorgerufen durch Wärme oder Chemikalien, wie bei sympathetischen Tinten u. a. m.

Infolge der verschiedenartigen Beschaffenheit der Farbstoffe der 2. und 3. Gruppe haben wir bei den aus ihnen hergestellten Tinten zweierlei Arten von Färbung zu unterscheiden: eine vorläufige und eine endgültige.

Die vorläufige Färbung ist diejenige, mit welcher die Tinte aus der Feder fließt. Sie wird durch den vorläufigen Farbstoff bedingt, der fertig gebildet in der Tinte vorhanden ist, z. B. durch den Teerfarbstoff bei den Gallustinten.

Die endgültige Färbung ist diejenige, welche die Schriftzüge nach dem Eintrocknen annehmen. Der hierbei sich nun erst bildende ist der nachträgliche Farbstoff, z. B. bei den Gallustinten die Eisenverbindung der Gallussubstanz, welcher mit dem vorläufigen zusammen den Gesamtfarbstoff der Tinte repräsentiert, der die oben erwähnte endgültige Färbung bedingt.

Da bei den Tinten, welche nur Farbstoffe der 1. Gruppe enthalten, eine Veränderung auf dem Papier nicht eintritt, so fallen bei diesen vorläufige und endgültige Färbungen zusammen.

2. Übersicht nach dem Zwecke.

a) Tinten, deren Schriftzüge nicht vervielfältigt werden sollen:

I. Zum Schreiben auf Papier mit Schreibfeder.

a) Normaltinten (für Behörden):
 1. Klasse I, unvergängliche, von dokumentarischem Werte,
 2. Klasse II, vergängliche.

b) Gewöhnliche Tinten (zum allgemeinen Gebrauch):
 1. farbige Schreibtinten (sog. bunte, Salon- usw. Tinten),
 2. Bronze- und Mineralfarbentinten,
 3. sympathetische Tinten.

II. Zum Zeichnen auf Papier und Linienanlegen mittels Zeichen- und Ausziehfeder: Zeichentinten oder sog. Ausziehtuschen, farbig und schwarz.

III. Zum Schreiben und Zeichnen auf anderes Material als Papier mit Federn, Griffeln, Pinseln usw.
 1. Wäschezeichentinten oder Merktinten für Textilstoffe,
 2. Signiertinten für Holz, Metall, Leder usw.
 3. Ätztinten für Metall, Glas usw.

b) Tinten, deren Schriftzüge vervielfältigt werden sollen: Kopiertinten.

I. Abdruckkopiertinten oder direkt kopierfähige.
 a) Naßkopiertinten: Gallus-, Blauholz- und Teerfarbenkopiertinten.
 b) Trockenkopiertinten.

II. Umdruckkopiertinten oder indirekt kopierfähige.
 a) Hektographentinten.
 b) Autographie- und lithographische Tinten.

Die Zwischenglieder erschweren auch bei dieser Einteilung häufig die Einreihung in bestimmte Abteilungen. Zunächst ist zu berücksichtigen, daß ein scharfer Unterschied zwischen kopierfähigen und nicht kopierfähigen Tinten nicht überall ohne weiteres zu konstatieren ist. Die sog. Normalschreibtinten geben z. B. fast alle kurze Zeit nach dem Schreiben Kopien und die farbigen Schreibtinten meist noch länger. Die unter dem Namen „Schreib- und Kopiertinten" im Handel befindlichen Tinten sind unter die Kopiertinten zu rechnen, sobald sie noch am zweiten Tage nach der Schrift mindestens eine deutliche Kopie geben, können aber, falls sie sonst den Normalien entsprechen, auch als Normalschreibtinten Verwendung finden.

Das Hauptmerkmal für die Tinten der Gruppe A besteht darin, daß sie Vorrat an Farbkörpern nur für die einmalige Originalschrift haben, nicht aber noch für eine hinreichend deutliche Kopie. Nimmt man entgegen ihrer Bestimmung eine Kopie von ihnen, so wird sowohl diese zu hell ausfallen, wie die zurückbleibenden Schriftzüge zu blaß erscheinen, weil es für beide zugleich an Farbstoff mangelt.

Tinten der Gruppe B, welche kopiert werden sollen, müssen hingegen Vorrat an Farbkörpern nicht bloß für das Original, sondern auch für die Kopien enthalten, also um so konzentrierter werden, je mehr Kopien sie liefern sollen. Die noch gegenwärtig vielfach in der Literatur vorkommende Angabe, daß die Kopiertinten sich von den Schreibtinten nur durch einen Mehrgehalt an hygroskopischen und klebrigen Stoffen, wie Zucker, Dextrin, Glycerin, Gummi usw., unterscheiden, ist unzutreffend.

Normaltinten.

Unter den Schreibtinten sind besonders wichtig die sog. „Normaltinten“; das sind solche Tinten, welche den amtlichen Tintennormalien entsprechen und daher zur Lieferung für Behörden geeignet sind.

Für Preußen und die dem Deutschen Reiche unterstellten Behörden sind unter dem 1. August 1888 **„Grundsätze für amtliche Tintenprüfung“** erlassen worden, deren wesentliche Teile folgendermaßen lauten:

Klassifizierung der Tinten.

Klasse I. Eisengallustinte, eine nach dem Trocknen schwarze Schriftzüge liefernde Flüssigkeit, welche mindestens 30 g Gerb- und Gallussäure, die lediglich Galläpfeln entstammt, und 4 g metallisches Eisen im Liter enthält.

Klasse II. Tinte, welche schwarze Schriftzüge liefert, die nach achttägigem Trocknen durch Alkohol und Wasser nicht ausgezogen werden können. Jede Tinte muß leicht fließen und darf selbst unmittelbar nach dem Trocknen nicht klebrig sein.

Die Tinten der Klasse I sind für dokumentarische, die der Klasse II für minder wertvolle Schriften zu verwenden.

Diese Grundsätze für amtliche Tintenprüfungen werden gegenwärtig durch das Königl. Preußische Materialprüfungsamt in Groß-Lichterfelde West unter Zuziehung von Fachleuten umgearbeitet.

Ihnen soll zugrunde gelegt werden die in „Die Untersuchung von Eisengallustinten von Professor Dr F. W. Hinrichsen, Privatdozent an der Technischen Hochschule Berlin, ständiger Mitarbeiter am Königl. Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde“ (Stuttgart, Verlag von Ferd. Enke, 1909) beschriebene quantitative Bestimmung der Gerb- und Gallussäure in Gerbstofftinten in Verbindung mit den in der 1890 von Osw. Schluttig und G. S. Neumann veröffentlichten Schrift „Die Eisengallustinten. Grundlagen zu ihrer Beurteilung“ (Dresden, von Zahn & Jaensch) vorgeschlagenen Prüfungsverfahren.

Nach Hinrichsen wird der mit Salzsäure versetzten Tinte durch mehrmaliges Ausschütteln mit Essigester in dem von Professor Rothe angegebenen Schüttelapparat (s. Bd. II. S. 430) die Gerb- und Gallussäure entzogen. Die vereinigten Essigesterlösungen werden darauf zur Entfernung des geringen Eisengehaltes einigemal mit halbgesättigter Chlorkaliumlösung im Scheidetrichter ausgeschüttelt und im luftverdünnten Raume bei niedriger Temperatur eingedampft, der Rückstand 1 Stunde bei 105 bis 110° getrocknet und in Wasser gelöst. Die wäßrige Lösung wird mit Jodlösung und Natriumbicarbonat versetzt und nach 24 stündigem Stehen in verschlossener Flasche mit Thiosulfatlösung zurücktitriert. Die Ergebnisse sind bei genauer Einhaltung des Verfahrens recht befriedigende.

Wegen Berechnung und aller Einzelheiten des Verfahrens sei hier auf das angeführte Werk hingewiesen.

In der Schrift von Schluttig und Neumann sind die Anforderungen, welche an eine Normaltinte zu stellen sind, in folgender Weise angegeben:

Die Tinte soll

1. eine klare, filtrierbare Lösung, keine Suspension darstellen,
2. leichtflüssig sein und längere Zeit bleiben, d. h. leicht, aber nicht übermäßig aus der Feder fließen, weder stocken, noch auf dem Papiere breitlaufen, auch von dem letzteren, sofern es richtig geleimt ist, sofort willig und glatt aufgenommen werden,
3. längere Haltbarkeit im Glase, d. h. im Tintenfasse, besitzen,
   a) nur langsam geringen Satz abscheiden — vorausgesetzt, daß ein solcher nicht etwa durch Staub oder andere Fremdkörper verursacht wird —,
   b) auf der Oberfläche keine hautartigen Ausscheidungen, keinen Wandbeschlag und nie Schimmel bilden,
4. an einer guten Feder nur geringen, lackartig glatten, nicht aber locker krustenartigen Ansatz erzeugen,
5. nicht zu sauer sein, so daß eine gute Feder vorschnell unbrauchbar wird,
6. keinen stark hervortretenden Geruch besitzen,
7. auf gutem Papier nicht durchschlagen und
8. Schriftzüge liefern, welche nach dem Trocknen nicht klebrig sind.

(Den vorstehenden 8 Anforderungen sollen auch in der Hauptsache die farbigen Tinten entsprechen).

Bei einer Normaltinte Klasse II ist außerdem zu beanspruchen, daß sie

9. Schriftzüge liefert, welche nach achttägigem Trocknen intensiv dunkel gefärbt sind und weder durch Wasser noch Alkohol — selbst bei tagelanger Behandlung damit — derartig entfernt werden können, daß sie unleserlich werden.

Diese Tinten der Klasse II können beliebige Zusammensetzung haben, wenn sie nur allen 9 Anforderungen entsprechen.

Die Normaltinten Klasse I müssen hingegen grundsätzlich Eisengallustinten sein, welche außer allen Eigenschaften 1—9 noch

10. mindestens 6 g Eisen im Liter enthalten und
11. einen genügenden Gallusgehalt besitzen, d. h. Schriftzüge liefern, welche nach dem Trocknen innerhalb 8 Tagen eine tiefschwarze Farbe annehmen und dann, selbst nach mehrtägiger Behandlung mit Wasser und Alkohol, noch einen bestimmten Grad von Schwärze behalten.

Die Gründe für die vorstehenden 11 Forderungen sind eingehend in der Schrift über Eisengallustinten dargelegt worden, auf welche hier verwiesen sei. An dieser Stelle soll nur kurz die Fassung der Anforderung 11, speziell der darin vorkommende Ausdruck „Gallusgehalt", erläutert werden.

Die jetzigen Eisengallustinten enthalten dreierlei Art von Bestandteilen in klarer, filtrierbarer, wäßriger Lösung, nicht in Suspension:

1. vorläufigen Farbstoff, meist Teerfarbstoff oder Indigo, der nur eine vorübergehende Rolle spielt, d. h. nur so lange sichtbar ist, als die Tinte noch flüssig und die Schriftzüge ganz frisch sind, beim Nachdunkeln auf dem Papiere aber bald verdeckt wird von dem hierbei sich bildenden nachträglichen Farbstoff;

2. Gallussubstanz und Eisensalz, welche in der Tinte in der Hauptsache unvereinigt nebeneinander bestehen und durch die Bestandteile des Papieres und unter dem Einflusse der Luft die schwarze, unlösliche und lichtbeständige Eisengallusverbindung, den nachträglichen Farbstoff, bilden, welcher der Tinte ihren dokumentarischen Wert verleiht;

3. Zusätze, wie Gummi, sauer reagierende Körper usw., welche die vorzeitige Bildung der unlöslichen Eisengallusverbindung in der flüssigen Tinte verhindern und die Leichtflüssigkeit fördern sollen.

Die unter 2 und 3 genannten Stoffe bilden zusammen eine nur schwach gefärbte wäßrige Lösung, die sog. „Muttertinte", auch „Tintenkörper" genannt, welche so blaß aus der Feder fließt, daß sie zum Schreiben noch nicht tauglich ist. Durch Zusatz von Teerfarbstoffen usw. erhält sie erst eine hinreichend intensive vorläufige Färbung. Nach dem Tone der letzteren richtet sich in der Regel die Bezeichnung der Tinte: Blaugrün aus der Feder fließende Gallustinten werden jetzt allgemein „Alizarintinte" genannt; blaufließende „Deutsche Reichstinte" „Anthracentinte", „Aleppotinte" usw., schwarz fließende „Schwarze Gallustinte" usw.

Alle diese vorläufigen Färbungen werden aber nach dem Eintrocknen der Schriftzüge bei deren Nachdunkeln durch die nun erst erfolgende Bildung der schwarzen Eisengallusverbindung immer dunkler und, die richtige Zusammensetzung der Tinte vorausgesetzt, schließlich schwarz.

Die chemische Ursache dieses Nachdunkelns der Eisengallustinten ist in dem mehrerwähnten Buche über Eisengallustinten einer eingehenden Besprechung unterzogen und an der Hand von Versuchen gezeigt, daß die entstehende Dunkelfärbung auf dem Phenolcharakter des Tannins und der Gallussäure beruht. Stickstofffreie phenolartige Körper liefern mit Eisensalz auf Papier fixierbare, kräftige Färbungen, wenn sie entweder zwei freie Hydroxylgruppen in Orthostellung oder eine freie Hydroxyl- und eine Carboxylgruppe, ebenfalls in Orthostellung zueinander, enthalten.

Die Schriftzüge einer guten Eisengallustinte sollen nun gegen Luft, Licht sowie nach dem Eintrocknen und völliger Entwicklung auch gegen Wasser durchaus widerstandsfähig sein. Es zeigte sich jedoch, daß die Färbungen derjenigen Phenole, welche nur 2 freie Hydroxyle in Orthostellung oder ein Hydroxyl und ein Carboxyl in Orthostellung besitzen, nicht genügend wasserbeständig sind. Eine hinreichende Widerstandsfähigkeit gegen Licht, Luft und Wasser wohnt vielmehr nur den Färbungen derjenigen Phenole inne, welche drei freie benachbarte Phenolhydroxyle enthalten. Allerdings dürfen neben diesen nicht noch störende Atomgruppen, wie z. B. die Nitrogruppe, vorhanden sein, so daß man zu dem Schlusse kommt: Drei freie Phenolhydroxyle in Orthostellung kennzeichnen die für Gallussäure und Tannin charakteristische tinktogene Atomgruppierung. Daß der Wasserstoff des Phenolhydroxyls der Träger der Reaktion ist, zeigt sich daran, daß die Fähigkeit eines Phenols, mit Eisensalzen fixierbare und beständige Färbungen zu liefern, wieder aufgehoben wird, wenn man diesen Wasserstoff durch Radikale ersetzt.

Die Wasserstoffe des Benzolkerns nehmen an der Reaktion direkt nicht teil, da diese auch dann noch eintritt, wenn jene ganz oder teilweise substituiert werden. Hingegen übt eine solche Substitution auf die Nuance der Färbung einen bedeutenden Einfluß aus: Je saurer der Substituent, und je mehr Wasserstoffe durch einen solchen ersetzt werden, um so heller wird die Färbung.

Das Carboxyl der Gallussäure wirkt nicht tinktogen, da ihre Ester noch intensiver anfärben als die freie Gallussäure selbst. Alle Körper, welche die gleiche tinktogene Atomgruppierung wie Gallussäure und Tannin — drei freie Phenolhydroxyle in Orthostellung — besitzen, werden als „Gallussubstanzen", der Gehalt einer Tinte an solchen Körpern als „Gallusgehalt" bezeichnet. Außer Gallussäure und Tannin sind zu diesen Gallussubstanzen: Pyrogallol und alle diejenigen seiner Derivate, in welchen der Wasserstoff der 3 Phenolhydroxyle nicht substituiert ist, z. B. Mono-, Di- und Tribrompyrogallol, Pyrogallolsulfonsäure, Pyrogallolcarbonsäure, Gallussäure-Ester, Mono- und Dibromgallussäure und ihre Ester, Hämatoxylin usw., zu rechnen. Wird die Intensität der Färbungen, welche die Gallussubstanzen mit Eisensalzen liefern, verglichen, so ergibt sich, daß diejenige des Tannins zu der hellsten gehört, diejenige der Gallussäure und ihrer Ester sowie des Hämatoxylins indessen weit dunkler sind. Eine Tinte, welche

neben 4 g Eisen noch 30 g Gerbsäure enthält, gibt keine schwarzen, sondern nur graue Schriftzüge.

Weitere Versuche zeigten dann, daß die Färbungen der Eisengallusverbindungen um so lichtbeständiger sind, je dunkler sie sind, was gerade für die Beurteilung des dokumentarischen Wertes einer Tinte von größter Bedeutung ist.

Das Tannin darf demnach gar nicht als diejenige Substanz betrachtet werden, welche vor allen anderen befähigt wäre, Tinten von dokumentarischem Werte zu liefern; andere Substanzen, — nicht bloß Gallussäure — sind hierzu weit besser geeignet.

Diese hier nur flüchtig skizzierten Tatsachen sind der Grund, an Stelle der Forderung von 30 g Gerb- und Gallussäure aus Galläpfeln die Anforderung 11 (S. 405) zu setzen.

Hierzu kommt, daß man nicht in der Lage ist, unbedingt festzustellen, ob jene Forderung von 30 g Galläpfel-, Gerb- und Gallussäure, die lediglich Galläpfeln entstammt, auch wirklich erfüllt ist.

Ist der Eisen- und Gallusgehalt in einer Eisengallustinte hinreichend groß, und sind gleichzeitig solche anderen Substanzen, welche, wie z. B. Mineralsäuren, der Vereinigung von Eisen- und Gallussubstanz entgegenwirken, nur in eben hinreichenden geringen Mengen vorhanden, so wird die Tinte dokumentarischen Wert besitzen.

Ob das der Fall ist, erfährt man durch einen sachgemäßen Vergleich mit einer selbstbereiteten Tinte von notorisch hinreichendem Gehalt an Gallussubstanz, abgesehen von der Eisenbestimmung. Hierauf gründet sich die im folgenden Abschnitte zu beschreibende Prüfungsmethode.

B. Prüfung.

1. Qualitative Untersuchung.

Die Seite 400—402 gegebene Übersicht nach der Beschaffenheit bietet zunächst einige Anhaltspunkte für Feststellung der Hauptbestandteile einer Tinte.

Die spezielle Untersuchung wird häufig sehr erschwert durch die große Zahl der zur Verwendung kommenden Farbstoffe und anderer Körper sowie durch die oft geradezu unglaublichen Kombinationen der verschiedensten Substanzen. Dazu kommt der weitere Umstand, daß in vielen Fällen durch Wechselwirkung der einzelnen Bestandteile neue, oft unbekannte Körper entstehen, deren Identifizierung schwer ist, und deren Reaktionen den Nachweis der übrigen intakt gebliebenen Bestandteile unsicher machen.

Nach allgemeinen analytischen Grundsätzen lassen sich in der Regel die Bronze-, Signier-, Ätz- und sympathetischen Tinten, meist auch die Wäschezeichen- und Autographietinten untersuchen. Die Anwesenheit organischer Bestandteile, namentlich die gleichzeitige von Pflanzenextrakten neben künstlichen organischen Farbstoffen, gestaltet die Untersuchung schwieriger.

In diesen Fällen wie auch bei den übrigen Tinten, wenn die später anzuführenden diagnostischen Reaktionen nicht genügende Klarheit schaffen, liegt es nahe, derartige Bestandteile durch Ausschütteln mit Äther, Chloroform, Benzin usw. zu isolieren. Es sind zuweilen auf diese Weise günstige Resultate erzielt worden, zumal u. a. in solchen Fällen, in denen eine Farbstoffbase vorher durch Alkalien freigemacht werden konnte.

Zu empfehlen ist es, bei allen Tintenuntersuchungen die Färbungen, welche die Tinte auf Papier hervorbringt, als Versuchsmaterial zur Anstellung von diagnostischen Reaktionen zu benutzen und sich hierbei der im folgenden beschriebenen Streifenmethode zu bedienen.

Streifenmethode.

Bringt man die Tinte mittels der Schreibfeder auf Papier, so sind die entstandenen Schriftzüge in der Regel so schmal und ungleich, daß sie nur ungenügendes Versuchsmaterial darbieten. Auch mit der Reißfeder gezogene Linien sind nicht breit genug. Zudem greift in den meisten Fällen die Tinte den Stahl der Schreib- und Reißfeder an. Hierbei kommt nicht allein Eisen in die Tinte, sondern letztere wird auch noch einer Reduktion ausgesetzt, die häufig deutlich sichtbare Veränderungen hervorruft.

Zu dem Zweck ist die in der Schrift über Eisengallustinten beschriebene „Streifen"-Methode, die sich als durchaus brauchbar erwiesen hat, sehr zu empfehlen. Es wird ein Stück besten weißen Schreibpapieres (Papierklasse 1, Stoffklasse 1, Normalformat 1) in einen eisernen Rahmen gespannt, der unter 45° geneigt aufgestellt ist.

Der Rahmen ist in Fig. 37 und 38 abgebildet. Er besteht aus vier Seitenteilen *a*, *b*, *c*, *d*, welche durch Schrauben *e* so miteinander verbunden sind, daß sie voneinander entfernt und wieder gegeneinander bis zur Berührung genähert werden können. Auf die unteren Seitenteile *b*, *c*, *d* passen die zugehörigen oberen b_1, c_1, d_1, welche auf erstere vermittelst der Flügelschrauben *f* fest aufgepreßt werden können. Der zu *a* gehörige Teil a_1 wird an ersteres durch die Schrauben *g* nicht von oben, sondern von außen angepreßt. Auf den Teilen *b*, *c* und *d* sind Hohlkehlen angebracht, in welche Stäbe auf der unteren Seite von b_1 c_1 und d_1 eingreifen. Soll der Bogen eingespannt werden, so wird zunächst der Rahmen durch Anziehen der Schrauben *e* fest geschlossen, dann wird der Bogen mit seiner unteren Kante zwischen *a* und a_1 eingespannt, nach oben umgelegt, wobei jede Faltenbildung sorgfältig zu vermeiden ist, und durch Aufpressen der Teile b_1, c_1 und d_1 festgeklemmt. Darauf erweitert man den ganzen Rahmen durch Aufdrehen der Schrauben *e*, bis das Papier straff und glatt gespannt ist wie ein Trommelfell.

Nun pipettiert man mit Hilfe eines mit Marke versehenen Glasröhrchens eine bestimmte Menge Tinte heraus, setzt das Glasröhrchen auf das Papier auf, so daß es sich in senkrechter Lage befindet, und

läßt durch Lüften des Fingers, welcher das obere Ende des Glasröhrchens verschloß, die Tinte auf dem Papier herunterfließen. Damit das Glasröhrchen in allen Fällen bequem und sicher unter demselben Winkel aufgesetzt werden kann, trägt die an dem Seitenteile b angebrachte Leitschiene h (Fig. 38) ein Gestell i, das auf derselben hin und her geschoben werden kann. Indem man das Glasröhrchen in die Rinne dieses Gestelles legt, kann man es leicht in allen Fällen in dieselbe Lage (unter 45° zur Papierfläche) bringen. Die überschüssige, auf dem Papiere herunterrinnende und von diesem nicht aufgenommene Tinte sammelt sich in einer an a_1 angebrachten Rinne.

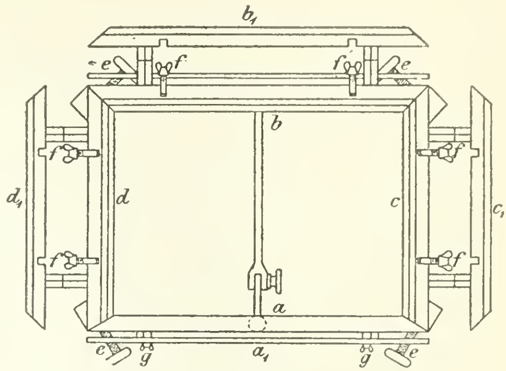


Fig. 37.

Derartige Rahmen liefert u. a. das Mechanische Institut von Oskar Leuner an der Technischen Hochschule zu Dresden.

Das Glasröhrchen hat eine lichte Weite von ca. 3,5 mm und eine Länge von 250 mm. Die Marke ist 62 mm vom unteren Ende entfernt, so daß die herauspipettierte Tinte ca. 0,6 g wiegt. Das untere Ende bleibt zweckmäßigerweise scharfkantig, weil dadurch die Tinte nicht abtropft, während das obere, mit dem Finger zu verschließende, an den Rändern rund geschmolzen wird.

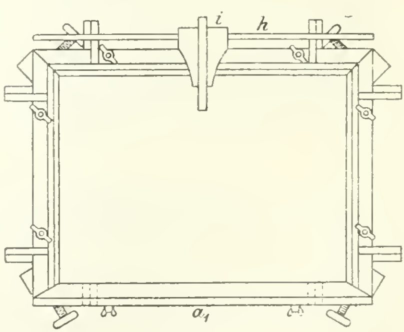


Fig. 38.

Saugt man die Tinte in diesem Röhrchen bis zur Marke an und läßt sie dann auf dem Papier heruntergleiten, so entsteht ein etwa 6 mm breiter und 270 mm langer Streifen. Hierbei hat man zu beachten, daß keine Luftblasen auftreten, was indes bei einiger Übung leicht vermieden werden kann. In der Regel platzen sie sofort beim Berühren mit einem spitzen Gegenstand. Wenn eine Luftblase auf dem Streifen hängen bleibt, so entsteht beim Eintrocknen an ihrer Stelle ein Fleck, der natürlich zu falschen Ergebnissen führen würde.

Hat man so mit den betr. Tinten die gewünschte Anzahl Streifen dargestellt, so läßt man den Rahmen mit dem Papierbogen so lange in derselben Lage, bis die Tinte auf den Streifen vollkommen getrocknet ist.

Bei diesem Verfahren gleitet über das Papier bedeutend mehr Tinte herab, als darauf haften bleiben kann. Man sieht, daß auf dem eben fertig gebildeten, noch feuchten Streifen die Flüssigkeit beständig herunterrinnt, bis ein Gleichgewichtszustand zwischen der Neigung der Tinte, die schiefe Ebene herunterzufließen, und ihrer Adhäsion am Papiere eingetreten ist.

Die Breite des Streifens und die Menge der darauf haftenden Tinte hängen vom Flüssigkeitsgrade und der Adhäsion der Tinte am Papier ab. Da nun alle Tinten denselben Zweck haben, so sind die beiden ebengenannten Eigenschaften bei allen ziemlich gleich groß, genau gleich selbstverständlich aber nicht. Es ergab sich, daß die Streifen bei den Gallustinten um so schmäler waren, je größer die Kopierfähigkeit der Tinte war. Wenngleich auch diese Ungleichheit durchgehend gering war, so mußte sie dennoch eine Fehlerquelle für die Methode sein. Der Fehler wird ausgeglichen, wenn die Tinten vor Herstellung der Streifen gleichmäßig mit destilliertem Wasser verdünnt werden; dadurch wird jene Ungleichheit entweder völlig ausgeschlossen oder doch so verringert, daß sie vernachlässigt werden kann. Weitere Gründe für das Verdünnen werden noch später angeführt.

Bei dieser Methode ist die Menge Tinte, welche den Streifen bedeckt, längs desselben nicht konstant; sie ist oben (am Anfang) am geringsten und nimmt nach unten zu. Da sich indessen ein Streifen genau unter denselben Bedingungen bildet wie der andere, so ist diese Zunahme bei allen Tinten in derselben Richtung hin gleich groß. Alle diejenigen Teile verschiedener Streifen, welche von den Anfängen derselben gleich weit entfernt sind, auf denen sich also die Tinte während des Heruntergleitens sozusagen in derselben Phase befand, können daher hinsichtlich der Intensität der Färbung miteinander verglichen werden.

Bei dem in Rede stehenden Apparat, welcher zur Aufnahme eines Papierbogens vom Normalformat 1 eingerichtet ist, können bequem 34 Streifen, deren Mittellinien um je 1 cm entfernt sind, angebracht werden. Sollte man Ursache zu der Vermutung haben, daß das Papier auf dem Bogen nicht durchaus gleichmäßig sei hinsichtlich der Leimung, Festigkeit usw., was natürlich von Einfluß auf die Beschaffenheit des Streifens sein muß, so kann man mehrere miteinander zu vergleichende Tinten wiederholt abwechselnd nebeneinander herunterfließen lassen und so etwaige Unregelmäßigkeiten sofort entdecken. Ein solcher Papierspannrahmen ist bei der später zu beschreibenden Methode zur Prüfung der Normaltinten Klasse I auf genügendes Nachdunkeln unerläßlich. Bei den qualitativen Vorprüfungen hingegen, besonders bei Ausführung der im folgenden zu beschreibenden diagnostischen Reaktionen, genügt es in den meisten Fällen, daß man das Papier einfach mittels Zwecken

auf ein Stück Brett anheftet, welches unter 45° geneigt aufgestellt ist. Das Pipettierröhrchen mit der Tinte wird dann nur frei mit der Hand gehalten und so die Streifen hervorgebracht. Freilich fallen letztere nicht so gleichmäßig aus, wie auf dem Spannrahmen, weil das Papier infolge der gebildeten nassen Streifen leicht wellig wird und sich verzieht, was bei dem Rahmen vermieden wird.

Diagnostische Reaktionen.

Zunächst sind die Tinten auf Fließpapier zu bringen, das bekanntlich eine teilweise Entmischung hervorruft. Da das gewöhnliche Filtrierpapier zu dem Zwecke zu dünn ist, so wird mit Vorteil ein starkes mit der Bezeichnung A_2TE von L. A. Enzinger in Worms a/Rh. verwendet. Am besten verdünnt man die Tinten vorher, Schreibtinten mit dem gleichen, Kopiertinten mit dem doppelten oder dreifachen Volumen destillierten Wassers. Man läßt nun von der Tinte sowohl einen Tropfen auf ein horizontal liegendes Stück des Papieres fallen und aufsaugen, als auch nach der Streifenmethode ein mittels Glasröhrchens herauspipettiertes Quantum auf einem anderen Stück, das auf einer schiefen Ebene aus Holz aufgezweckt ist, herunterrinnen. Sehr zu empfehlen ist ferner das bekannte Eintauchen senkrecht hängender Streifen aus gewöhnlichem Filtrierpapier in die betr. Tinte derart, daß nur das untere Ende des Streifens in die Tinte kommt. Letztere steigt dann im Streifen in die Höhe, und zwar die einzelnen Bestandteile je nach ihrem Diffusionsvermögen. Es ist ratsam, nicht so lange zu warten, bis das Steigen aufgehört hat, weil dann die Unterschiede wieder geringer werden, besonders wenn die Tinte mehr als einen festen Bestandteil gelöst enthält.

In allen drei Fällen findet mehr oder minder deutliche Entmischung statt, die sich durch charakteristisch gefärbte Zonen kenntlich macht. Durch Betupfen mit geeigneten Reagenzien werden in der Regel Flecke hervorgebracht, deren Färbung Aufschluß über die Natur der betr. Bestandteiles gibt.

Bei den Eisengallustinten ist die äußerste Zone nach dem Trocknen meist hellrostfarbig von basischem Eisenoxydsalz, das beim Betupfen mit Lösungen von Natriumbisulfat und Ferrocyankalium die Berlinerblau-Reaktion gibt.

Bei den Tinten, welche die Auszüge von chinesischen und kleinasiatischen Galläpfeln, den Knoppern, Dividivi, Valonea, Eichenholz, Kastanienholz und Kampecheholz als Gallussubstanz enthalten, ist nach 1—2 Tagen die äußere Zone entweder rein hellrostfarben oder mit einem Stich in die Färbung des in der Tinte enthaltenen vorläufigen Farbstoffes. Die innere Zone ist blauschwarz, und zwar bei den Galläpfeln und Dividivi mit charakteristischen Linien gerändert, die bei Gerb- und Farbhölzern fehlen.

Nur bei Sumach und besonders bei den Myrobalanen geht die schwarze Färbung der Eisengallusverbindung bis in die äußerste Zone,

so daß letztere dunkelgrau erscheint. Bei den Myrobalanen ist zwischen äußerer und innerer Zone eine blauschwarze Linie, an welche sich nach innen erst ein helles graues Band anschließt, das nach der Mitte zu schließlich schwarz wird. Beim Sumach fehlt sowohl die scharfe schwarze Linie als auch das helle Zwischenband, und die gleichmäßig blauschwarze innere Zone stößt direkt an die gelblichgrüne äußere. Bei den Chromblauholzschreibtinten und den Blauholzkopiertinten fehlt die äußere Zone entweder völlig, oder bei den letzteren ist sie ganz hellgrau und gibt keine Eisenreaktion. Dagegen zeigen alle Blauholztinten die charakteristische Rotfärbung, welche Schwefelsäure oder Natriumbisulfatlösung hervorbringt.

Des weiteren empfiehlt sich die Anwendung der Streifenmethode auf Schreibpapier, wie sie im vorigen Abschnitt beschrieben ist. Zunächst kann man an diesen Streifen — besonders wenn die vorläufige Färbung der Tinte hell ist — die Eisengallustinten am Nachdunkeln erkennen. Ferner lassen sich durch Betupfen mit verdünnten Lösungen geeigneter Reagenzien farbige oder auch farblose Stellen hervorrufen, deren Aussehen einen Schluß auf die Natur der in der Tinte enthaltenen Stoffe gestattet.

Eine vollständige Übersicht über diese Reaktionen hier zu geben, ist bei der großen Anzahl der zur Tintenfabrikation gegenwärtig verwendeten Farbstoffe und sonstigen Bestandteile nicht möglich. Für Diagnostizierung der Farbstoffe bieten ausgezeichnete Anhaltepunkte die bekannten Werke von Schultz, Julius, Lehne, Möhlau, Hummel-Knecht, Kertesz usw (Vgl. auch den Abschnitt „Farbstoffe" am Schluß dieses Bandes.)

Zu den folgenden Beispielen von diagnostischen Reaktionen sind eine Anzahl von Tinten ausgewählt, die als besonders charakteristisch erscheinen, deren Zusammensetzung aus der Fachliteratur bekannt ist, und die ihrer Beschaffenheit nach der durchschnittlichen Güte der betr. Tintensorten des Handels nahekommen. Es sei hier bemerkt, daß diese Tinten durchaus nicht für die besten ihrer Art anzusehen sind. Die Beispiele sind gewählt, weil die Zusammensetzung der Handelstinten aus naheliegenden Gründen nicht mitgeteilt werden kann. Für den Versuch werden alle Tinten mit dem gleichen Volumen destillierten Wassers verdünnt und dann mittels der Streifenmethode auf Schreibpapier in ca. 2 cm voneinander entfernten Streifen herunterfließen gelassen. Nach mindestens eintägigem Trocknen in möglichst reiner Luft bringt man mittels Glasstab einen Tropfen der Reagenslösung auf die Streifen gleichweit vom Anfang derart, daß der Tropfen halb auf den Streifen, halb auf das weiße Papier kommt, und beobachtet die eventuell sofort eintretende Farbenveränderung und endlich diejenige, welche der eingetrocknete Fleck nach 24 Stunden angenommen hat.

Nach der Art ihrer vorläufigen Färbung sind die als Beispiele herangezogenen Tinten in 5 Gruppen geordnet, und zwar in blau, grün, rot, violett, braun und schwarz aus der Feder fließende. Von den Reagenslösungen enthält Natronlauge 2,5 % NaOH, Oxalsäurelösung

1,5 % kryst. Säure, die übrigen sämtlich 5 % vom Reagens, Zinnchlorür außerdem noch 5 % HCl.

I. Gruppe: blau fließende Tinten.

1. Tinte enthält: lösliches Berlinerblau aus 30 ‰ Blutlaugensalz
2. - - 1 ‰ Indigosulfosaures Natron
3. - - 12 ‰ Bayrischblau DSF
4. - - 5 ‰ Methylenblau

} bleiben dauernd blau, dunkeln also nicht nach

5. - ist eine blau fließende Eisengallustinte, und zwar der später zu beschreibende Typus für Eisengallustinten mit blauer vorläufiger Färbung; dunkelt nach und wird schließlich schwarz, wodurch sie sich schon als Eisengallustinte kenntlich macht.

Aussehen der betupften Stellen:

Tinte Nr. 1—5.

Reagens		1.	2.	3.	4.	5.
Natronlauge	sofort	weiß	gelb	braun	violett	braun
	nach 1 Tag	weiß mit gelbem Rand	weiß mit gelbem Rand	weiß mit gelbem Rand	grünblau mit grünem Rand	dgl.
Schwefelsäure	sofort	unverändert	unverändert	dunkler blau	heller blau	heller blau
	nach 1 Tag	dunkler blau	weiß	dgl.	weiß mit grünem Rand	graublau
Oxalsäure	sofort	unverändert	unverändert	dunkler blau	heller blau	heller blau
	nach 1 Tag	dunkler blau	weiß	dgl.	dgl.	dgl.
Soda	sofort	weiß	heller blau	schwarzblau	hellblau	bräunlichblau
	nach 1 Tag	dgl.	hellblaugrau	hellgelb mit grünem Rand	grünblau	braun
Natriumbisulfat	sofort	unverändert	unverändert	dunkler blau	heller blau	hellblau
	nach 1 Tag	dunkler blau	weiß	dgl.	dgl.	dgl.
Natriumsulfit	sofort	violettblau	heller blau	weiß	heller blau	rötlichgrau
	nach 1 Tag	weiß	weiß	dgl.	hellblau	braun
Kaliumoxalat	sofort	hellgrau	unverändert	unverändert	heller blau	unverändert
	nach 1 Tag	weiß	hellblaugrau	hellblaugrün	hellblau	braun
Zinnchlorür mit Salzsäure	sofort	unverändert	weiß	unverändert	weiß	hellblau
	nach 1 Tag	dgl.	dgl.	dunkler blau	dgl.	graublau mit grünem Rand

II. Gruppe: grün fließende Tinten.

6. Tinte enthält 12 ‰ Säuregrün ⎫ bleiben dauernd
7. - - 2 ‰ Malachitgrün ⎭ grün.
8. - ist grün fließender Typus für Eisengallustinten; wird schwarz.

Tinte Nr. 6—8.

Reagens		6.	7.	8.
Ammoniak	sofort	weiß	hellgrün	grünlichbraun
	nach 1 Tag	hellgrün	dgl.	dgl.
Natronlauge	sofort	weiß	hellgrün	braun
	nach 1 Tag	weiß mit gelbem Rand	weiß mit gelbem Rand	dgl.
Soda	sofort	heller grün	heller grün	bräunlichgrün
	nach 1 Tag	weiß	hellgrün	braun
Natriumsulfit	sofort	weiß	hellgrün	graugrün
	nach 1 Tag	dgl.	blaßgrün	braun
Borax	sofort	hellgrün	unverändert	graubraun
	nach 1 Tag	weiß	heller grün	braun
Salpetersäure	sofort	hellgrün	hellgelbgrün	hellblaugrün
	nach 1 Tag	weiß mit grauem Rand	weiß mit graugrünem Rand	graublau
Schwefelsäure	sofort	hellgrün	hellgelbgrün	hellblaugrün
	nach 1 Tag	weiß	weiß mit gelbem Rand	graublau

III. Gruppe: rot fließende Tinten.

9. Tinte enthält 5 ‰ Nakarat S ⎫
10 - - 2 ‰ Fuchsin F ⎬ bleiben dauernd
11. - - 15 ‰ Eosin A ⎪ rot.
12. - - 16,5 ‰ Karmin + 7 ‰ NH_3 ⎭
13. - ist rot fließender Typus für Eisengallustinten; wird schwarz.

Tinte Nr. 9—13.

Reagens		9.	10.	11.	12.	13.
Natronlauge	sofort	gelbgrau	hellrot	gelbrot	rötlichgrau	graurot
	nach 1 Tag	weiß mit graurot. Rand	blaßrot	weiß mit orangefarb. Rand	weiß mit dunkelrotem Rand	braun
Schwefelsäure	sofort	unverändert	hellgrau	hellgelb	unverändert	hellrot
	nach 1 Tag	graurot	weiß	dgl.	hellbraunrot	dgl.
Oxalsäure	sofort	unverändert	unverändert	gelb	unverändert	hellrot
	nach 1 Tag	hellgraurot	hellblaugrau	dgl.	dgl.	dgl.

Tinte Nr. 9—13. (Fortsetzung.)

Reagens		9.	10.	11.	12.	13.
Soda	sofort	rötlich-grau	unverändert	gelbrot	rötlich-grau	braun
	nach 1 Tag	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.
Natriumbisulfat	sofort	unverändert	rötlich-grau	gelb	unverändert	hellrot
	nach 1 Tag	hellrot	hellblau-grau	dgl.	dgl.	dgl.
Zinnchlorür mit Salzsäure	sofort	unverändert	weiß	hellgelb	unverändert	hellrot
	nach 1 Tag	hellgrau mit violettem Rand	weiß mit dunkelgrünem Rand	dgl.	dgl.	weiß mit hellrotem Rand

IV. Gruppe: violett und braun fließende Tinten.

14. Tinte enthält 3 ‰ Methylviolett — bleibt dauernd reinviolett
15. - ist Chromblauholzschreibtinte, enthält 20 ‰ Blauholzextrakt, 3 ‰ Kaliumchromat und 20 ‰ Soda — fließt violettschwarz und wird grauschwarz.
16. - ist Wolframtinte, enthält 45 ‰ Blauholzextrakt, 15,6 ‰ wolframsaures Natron, 4 ‰ Weinsäure und 0,3 ‰ Salicylsäure, fließt schwarzviolett und wird violettschwarz
17. - ist Blauholzkopiertinte, enthält 80 ‰ Blauholzextrakt 20 ‰ Tonerdesulfat, 5 ‰ Oxalsäure, 40 ‰ Ammonoxalat, 10 ‰ Traubenzucker, 5 ‰ Kaliumbichromat und 1,5 ‰ Salicylsäure — fließt braun und wird violettschwarz.
18. - enthält 25 ‰ Alizarin und 10 ‰ Ammoniak — fließt dunkelrot und wird braun.

Tinte Nr. 14—18.

Reagens		14.	15.	16.	17.	18.
Ammoniak	sofort	unverändert	unverändert	rötlich-blau	blau	dunkelrot
	nach 1 Tag	hellviolett	dgl.	violett-schwarz	violett-schwarz	dgl.
Natronlauge	sofort	heller violett	hellgelb	grau-violett	braun mit blau. Rand	blau mit rot. Rand
	nach 1 Tag	hellgrau	hellgrau-gelb	hellgrau-gelb mit braunem Rand	hellgrau-gelb mit braunem Rand	hellbraun mit dunkl. Rand
Schwefelsäure	sofort	hellgrün	graurot	rotviolett	hellgelb-rot	hellgelb
	nach 1 Tag	hellgelb-grau	hellgrau-rot mit dunkelrot. Rand	dunkelrot	gelbrot	dgl

Tinte Nr. 14—18. (Fortsetzung.)

Reagens		14.	15.	16.	17.	18.
Natriumsulfit	sofort	heller violett	unverändert	hellgrau	hellgrauviolett	violett
	nach 1 Tag	dgl.	hellgrau	dgl.	hellgrau	dunkelrot
Borax	sofort	unverändert	unverändert	hellgrau	blau	rotbraun
	nach 1 Tag	heller violett	hellgrau	dgl.	hellviolett grau	dunkelrot
Kupfervitriol	sofort	unverändert	unverändert	unverändert	dunkelgraublau	braun
	nach 1 Tag	violett	dgl.	blau-schwarz	blau-schwarz	dgl.
Zinnchlorür mit Salzsäure	sofort	hellgraublau	grauviolett	rotviolett	rotviolett	gelb
	nach 1 Tag	weiß mit grünem Rand	hellgraurot mit dunkelrot. Rand	dunkelrot	dunkelrot	dgl.

V. Gruppe: schwarz fließende Tinten.

19. Tinte enthält 12 $^0/_{00}$ Bayrischblau, 3 $^0/_{00}$ Säuregrün, 15 $^0/_{00}$ Kastanienbraun — fließt blauschwarz und wird grauschwarz.

20. - enthält 12,5 $^0/_{00}$ Nigrosin — fließt blauschwarz und wird grauschwarz.

Tinte Nr. 19—23.

Reagens		19.	20.	21.	22.	23.
Natronlauge	sofort	braunrot	hellgrau	braun	grünblau	unverändert
	nach 1 Tag	hellrotgrau mit dunkelrot. Rand	dgl.	dgl.	hellgelbgrau	dgl.
Soda	sofort	grauviolett	violettgrau	braun	bläulichgrün	unverändert
	nach 1 Tag	graurot	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.
Schwefelsäure	sofort	dunkelblau	grau	graublau	hellgrau	unverändert
	nach 1 Tag	dunkelblau mit violettem Rand	graublau	dgl.	hellgelbgrau	dgl.
Natriumsulfit	sofort	gelbrot	violettgrau	braunviolett	unverändert	unverändert
	nach 1 Tag	hellbraun	dgl.	braun	braun	dgl.
Zinnchlorür	sofort	dunkelblau	blaugrau	blaugrau	graugelb	unverändert
	nach 1 Tag	dgl.	dgl.	graublau	dgl.	dgl.

21. Tinte ist schwarz fließender Typus für Eisengallustinte — fließt blauschwarz und wird tiefschwarz.
22. - ist Vanadintinte, enthält 100 ‰ Tannin und 4 ‰ Ammonvanadat — fließt tiefschwarz und wird nach einigen Tagen graugrün.
23. - enthält 100 ‰ Ruß, 65 ‰ Schellack und 65 ‰ Borax — fließt tiefschwarz und bleibt tiefschwarz.

Gegen eine Lösung von unterchlorigsaurem Natron ist von allen 23 Tinten nur die letzte beständig, deren Farbstoff aus Ruß besteht; alle anderen werden sofort gebleicht.

Unter den buntfarbigen Tinten sind die sogenannten Ausziehtuschen noch hervorzuheben, die nach dem Trocknen meist wasserfest sind. Es empfiehlt sich daher auch außer anderen Reaktionen das Betupfen der Streifen mit Wasser.

In vorstehenden Tabellen sind beispielsweise nur besonders charakteristische Reaktionen ausgewählt, da eine ausführliche Aufzählung zu weit führen würde. Es lassen sich selbstverständlich je nach den Verhältnissen noch viele andere Reagenzien verwenden, die vielleicht oft bessere Dienste leisten.

2. Prüfung der Normaltinten.

a) Tinten der Klasse I oder Eisengallustinten.

Die Beurteilung der Eisengallustinten muß möglichst vielseitig sein, ohne darum dem Fabrikanten die Möglichkeit der Anwendung neuer Hilfsmittel und Präparate zu benehmen. Sie hat nicht allein Rücksicht zu nehmen auf den augenblicklichen Wert einer Tinte zu dokumentarischen Zwecken, sondern auch darauf, ob die fragliche Tinte ihren Wert auch während des Gebrauchs längere Zeit behält.

Dem Standpunkte unserer heutigen Kenntnis entsprechend werden diese Aufgaben erfüllt, wenn man die Tinte prüft auf

1. Schwarzwerden der Schriftzüge, das bedingt wird durch:
   a) den Eisengehalt,
   b) den Gehalt an Gallussubstanz und
   c) den Säuregehalt;
2. Haltbarkeit im Glase;
3. Leichtflüssigkeit;
4. Durchschlagkraft;
5. Nichtklebrigkeit der Schriftzüge nach dem Trocknen.

1. Prüfung auf Schwarzwerden oder Nachdunkeln der Schriftzüge.

Die Prüfung geschieht dadurch, daß man die fragliche Tinte mit einer selbstbereiteten Tinte von bekannter Zusammensetzung, dem sog. „Typus für Eisengallustinten“, hinsichtlich ihres Vermögens nachzudunkeln vergleicht.

Letzterer hat folgende Zusammensetzung:

23,4 g	Tannin, reinstes
7,7 g	Gallussäure
30,0 g	Eisenvitriol
10,0 g	Gummi arabicum
2,5 g	HCl entsprechende Salzsäure
1,0 g	Carbolsäure
1000,0 g	

Die Bereitung diese Typus geschieht in der Weise, daß man Tannin und Gallussäure in etwa bis 50⁰ erwärmtem Wasser löst und dieser soweit als zulässig verdünnten Lösung, dann die Gummilösung, die Salzsäure, die Eisenvitriollösung und die Carbolsäure zusetzt. Nachdem auf 1 L. aufgefüllt und gut gemengt ist, läßt man mindestens 4 Tage an mäßig warmem Orte (10—15⁰ C) stehen und zieht darauf die klare Lösung von dem inzwischen gebildeten geringen Bodensatze ab. Dieser Bodensatz wird erstens dadurch hervorgerufen, daß das Tannin wohl nie absolut rein in den Handel kommt, sowie zweitens durch den Gummi, welcher, abgesehen von seinem Gehalte an fremden Beimengungen, infolge seines Kalkgehaltes mit Eisenvitriol Gips niederschlägt. Eine Fällung des Tannins durch die Salzsäure ist, wenn die Flüssigkeiten vorsichtig in möglichster Verdünnung gemischt werden, nicht zu befürchten. In den meisten Fällen wird die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit nach 4 Tagen so klar sein, daß sie nicht filtriert zu werden braucht. Da durch die Untersuchungen v. Schröders nachgewiesen wurde, daß Filtrierpapier nicht unbedeutende Mengen Gerbsäure absorbiert, ist überhaupt die Anwendung eines solchen möglichst zu vermeiden. Läßt sie sich indessen nicht umgehen, so ist das „feinste weiße Filtrierpapier" von H. Trommsdorf in Erfurt zu empfehlen, da dieses nur sehr geringe Absorptionsfähigkeit für Gerbstoff besitzt.

Der so erhaltene Typus besitzt eine schwach bläulichgraue vorläufige Färbung und muß noch nachgefärbt werden, um als Vergleichsobjekt für eine zu prüfende käufliche Tinte dienen zu können. Es ist selbstverständlich, daß bei dem vorgeschlagenen Verfahren nur gleichartig und gleichkräftig gefärbte Tinten miteinander hinsichtlich ihres Vermögens, schwarz nachzudunkeln, verglichen werden können. Wollte man eine Tinte, welche mit blauer Farbe aus der Feder fließt, mit einer grün gefärbten vergleichen, so würde man ebenso leicht grobe Fehler begehen können wie bei der Vergleichung einer hellen mit einer dunklen Tinte

Deshalb muß der Typus jedesmal genau so wie die zu prüfende Tinte gefärbt werden.

Wenn dies auch für den ersten Augenblick zeitraubend und umständlich erscheint, so läßt sich dennoch der gewünschte Farbenton sehr schnell und leicht bei einiger Übung erreichen, wenn man sich mehrere verschiedenartig und verschieden stark gefärbte Typen vorrätig hält und diese dann zur Erzeugung des gewünschten Farbentons miteinander mengt.

Die größte Sorgfalt erfordert die Beurteilung einer sogleich schwarz aus der Feder fließenden Eisengallustinte. Jedoch existiert eine solche, welche bei guter Schreibfähigkeit usw. wirklich sofort derartig schwarz aus der Feder fließt, daß ein Nachdunkeln bei ihr nicht mehr bemerkbar wird, noch nicht. Die schwarze Färbung solcher Tinten wird erzielt durch Anwendung relativ großer Mengen verschiedener (meist Teer-) Farbstoffe; derselben wird jedoch bald eine Grenze gesetzt durch den schädlichen Einfluß, den diese auf die Leichtflüssigkeit der Tinte ausüben. Da aber zur Prüfung die Tinten erstens mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt (vgl. unten), also bedeutend heller miteinander verglichen werden, und man zweitens die mit ihnen erzeugten Streifen nach dem Trocknen mit Wasser und Spiritus behandelt, um alles löslich Gebliebene, auch Farbstoffe, zu entfernen, so lassen sich auch in diesem Falle die Farbintensitäten der dann noch unlöslich zurückgebliebenen Eisengallusverbindungen miteinander vergleichen.

Als Beispiele für die vorrätig zu haltenden gefärbten Typen mögen folgende Kompositionen dienen.

Die angewendeten Farben waren:

Blau = Bayrischblau DSF der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin,
Rot = Nakarat S derselben Fabrik,
Grün = Säuregrün VBSPo von K. Oehler in Offenbach,
Braun = Kastanienbraun derselben Fabrik.

Beispielsweise erhält man einen mittelkräftig

	blau	grün	rot	schwarz	fließenden Typus
durch	2,2 g	1,0 g	—	2,5 g	Blau
	—	2,5 g	—	0,5 g	Grün
	—	—	2,5 g	—	Rot
	—	—	—	3,5 g	Braun pro Liter.

Durch Vermehrung oder Verminderung dieser Farbstoffzusätze (letztere am schnellsten erreicht durch Mengen mit dem ungefärbten Typus) sowie durch Kombinieren dieser verschieden gefärbten Typen miteinander lassen sich in kurzer Zeit alle gewünschten Nuancen erzielen.

Es sei ausdrücklich betont, daß dieser Typus nicht etwa das Muster oder Ideal einer Eisengallustinte darstellen, sondern im Gegenteil quasi die unterste zulässige Grenze für die Güte einer Tinte der Klasse I bezeichnen soll.

In bezug auf die beim Typus anzuwendende Menge Tannin sei bemerkt, daß nur derjenige Teil des reinsten käuflichen Tannins in Rechnung gezogen ist, welcher vom Hautpulver bei der bekannten Methode der Gerbstoffbestimmung absorbiert wird.

Bei Feststellung der Mengen von Tannin und Eisenvitriol ist von den Grundsätzen für amtliche Tintenprüfung ausgegangen, nur 6 g Eisen (= 30 g Eisenvitriol) statt 4 g gewählt und ein Teil des Tannins nach der Gleichung

$$C_{14}H_{10}O_9 + H_2O = 2\,C_7H_6O_5$$

durch Gallussäure ersetzt, um hierdurch intensiveres Nachdunkeln zu erzielen. Mehr als 7,7 g Gallussäure pro Liter läßt sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht verwenden.

Zur Ausführung der Prüfung auf Nachdunkeln öffnet man die Flasche, welche die zu untersuchende Tinte enthält, vorsichtig, indem man jedes Schütteln vermeidet, pipettiert ca. 15 ccm Tinte heraus und verschließt die Flasche sofort wieder durch einen Kork zwar luftdicht, aber so lose, daß sie später wieder ohne jedes Schütteln entkorkt werden kann. Darauf läßt man die Tintenflasche drei Tage lang an einem etwa 15° warmen Orte ruhig stehen. Inzwischen bereitet man sich einen Typus von derselben Färbung wie die Tinte, indem man als Muster die herauspipettierten 15 ccm benutzt.

Hat man den gleichgefärbten Typus fertig, so wendet man die auf Seite 408—411 beschriebene Streifenmethode an, indem man Tinte und Typus, sowohl unverdünnt als auch mit dem gleichen Volumen destillierten Wassers verdünnt, über das Papier herunterfließen läßt, und zwar in beiden Fällen drei- oder viermal abwechselnd nebeneinander. Der Rahmen mit dem Papier wird so lange in seiner Lage gelassen, bis die Flüssigkeit auf den Streifen vollkommen eingetrocknet ist, dann wird das Papier ausgespannt und an säure- und staubfreier Luft bei mittlerer Temperatur acht Tage lang in zerstreutem Tageslichte offen liegen gelassen. Die von der nicht verdünnten Tinte herrührenden Streifen werden dann noch speziell zur Beurteilung der Leichtflüssigkeit, Durchschlagkraft und Klebrigkeit verwandt, während die mit der verdünnte Tinte hervorgerufenen allein zur Prüfung des Nachdunkelns dienen. Wenn es sich nun nach Ablauf von acht Tagen zeigt, daß die verdünnten Tinte nicht so stark nachgedunkelt ist wie der gleichfalls verdünnte Typus, so ist die Tinte als ungenügend zu bezeichnen, und wird die weitere Prüfung entbehrlich. Haben jedoch die Streifen der Tinte ebenso dunkle Färbung angenommen wie diejenige des Typus, so zerschneidet man den Bogen rechtwinklig zur Längsrichtung der Streifen in etwa 3 cm breite Bänder, taucht eines derselben in destilliertes Wasser, ein zweites in 85 proz. Alkohol, ein drittes in 50 proz. Alkohol und läßt sie darin zwei Tage liegen. Dann werden die Bänder herausgenommen, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und die Farbintensitäten der zurückgebliebenen Streifen von Tinte und Typus miteinander verglichen. Soll die Tinte genügend sein, so muß der ihr zugehörige Streifen auf allen drei Bändern noch ebenso dunkel sein wie der mit derselben Flüssigkeit behandelte des Typus.

Die Behandlung der Streifen mit Wasser und Alkohol bezweckt, alle nach dem Trocknen noch löslich gebliebenen Substanzen zu entfernen, so daß die auf dem Papier zurückbleibende Färbung ein Maß für den Gehalt der Tinte an eigentlichen Gallussubstanzen liefert. Denn es muß, wie schon früher hervorgehoben, unterschieden werden, ob das eingetretene Nachdunkeln wirklich nur von Substanzen hervorgerufen wurde, welche drei benachbarte freie Phenolhydroxyle enthalten, also eigentliche „Gallussubstanzen" sind, oder ob es etwa zum Teil oder

ganz von jenen Ortho-Dioxy-Derivaten und Orthooxycarbonsäuren herrührt, welche mit Eisensalzen ebenfalls fixierbare Färbungen liefern. Versuche ergaben, daß Brenzkatechin und Protokatechusäure zwar lichtbeständige, aber nicht völlig wasserbeständige Färbungen erzeugen, während diejenigen der Orthooxycarbonsäuren weder licht- noch wasserbeständig sind. Die Behandlung mit Wasser bietet daher ein Mittel dar, zwischen diesen beiden Klassen und jenen eigentlichen Gallussubstanzen mit drei freien benachbarten Phenolhydroxylen unterscheiden zu können. Gleichzeitig aber kann man sich aus der Widerstandsfähigkeit der Färbung gegen Wasser noch ein Urteil über den Gehalt der Tinte an freier Säure bilden. Je größer dieser und je stärker die Säure ist, desto langsamer dunkeln die Schriftzüge nach; und wir müssen, wie schon früher begründet, auch eine Tinte verwerfen, welche zwar an und für sich den genügenden Gehalt an Gallussubstanzen besitzt, daneben aber so sauer ist, daß sie nur zu schwach oder zu langsam nachdunkelt.

Die Prüfung der Tinte auf den Säuregehalt, soweit dieser von Einfluß auf ihren dokumentarischen Wert ist, wird gleichzeitig bei der im vorstehenden beschriebenen Prüfung auf Nachdunkeln erledigt.

Die Feststellung des Eisengehaltes erfolgt nach allgemein bekannten Methoden. Ergibt sich, daß derselbe zu gering ist, so können die übrigen Prüfungen, sofern sie nicht besonders gewünscht werden, wegfallen, da eine Tinte mit zu wenig Eisen an sich schon als ungenügend zu bezeichnen ist.

2. Prüfung auf Haltbarkeit im Glase.

Eine gut abgelagerte Tinte soll sich in festverschlossener Flasche mindestens ein Jahr halten, ohne daß sie an den Seitenwänden eine Kruste ansetzt, vorausgesetzt, daß sie während dieser Zeit nicht zu stark abgekühlt wird. Bei einer sonst völlig tadellosen Tinte kann es jedoch vorkommen, daß sich in der Versandflasche am Boden und an den Seitenwänden Beschläge von Ausscheidungen bilden, wenn die Tinte infolge plötzlich gesteigerten Bedarfs zu jung aus der Fabrik verschickt wurde, oder wenn sie zeitweilig an zu kaltem Orte gestanden hat. Will man daher die Prüfung auf Haltbarkeit vornehmen, so muß man immer von der fraglichen Tinte eine Probe entnehmen, diese durch ein kleines Faltenfilter filtrieren, so daß sie völlig klar ist, und sodann zur Beobachtung verwenden. Eine genügend abgelagerte Tinte soll sich in einem an völlig staubfreiem Orte stehenden Tintenfasse mit ca. 1—2 cm weitem Halse ohne besondere Schutzvorrichtung wenigstens sechs Wochen halten, sobald als ihre Menge mindestens 25 g beträgt, wenn sie das Tintenfaß wenigstens zur Hälfte anfüllt und die Höhe der Flüssigkeitssäule größer ist als ihr durchschnittlicher halber Durchmesser.

Die Zersetzung der Eisengallustinten wird durch Oxydation herbeigeführt. Sie geht demzufolge in offenen Gefäßen schneller, in geschlossenen aber langsamer und nur bis zu einem gewissen Grade vor sich. Je größer bei gegebener Menge einer Tinte deren Oberfläche ist, desto schneller wird in offenem Gefäße die Oxydation erfolgen. Es

versteht sich von selbst, daß eine Vergleichung mehrerer Tinten miteinander unter genau denselben Bedingungen ausgeführt werden muß. Menge der Tinte, Größe der Oberfläche derselben, Form und Größe des Gefäßes, in welchem sie sich befindet, Temperatur und sonstige Beschaffenheit der Luft müssen unter allen Umständen dieselben sein.

Die Prüfung auf Haltbarkeit im Glase empfiehlt sich daher in folgender Weise.

Von der fraglichen Tinte werden, nachdem sie 3 Tage lang in der geschlossenen Versandflasche an kühlem Orte (10—15° C) ruhig gestanden hat, jedesmal etwa 50 ccm aus der Mitte der Flüssigkeit herauspipettiert. Dieses Probenehmen geschieht sofort nach dem Öffnen der Flasche. Die Probe wird sodann durch eine kleines Faltenfilter aus feinstem weißen Filtrierpapier filtriert, wobei man Sorge tragen muß, daß die durchfiltrierende Flüssigkeit nicht übermäßig mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung kommt. Man wird daher alles Tropfen zu vermeiden suchen und den Trichter so stellen, daß er mit der Spitze in das Filtrat taucht. Von diesem Filtrat pipettiert man dann 25 ccm in eine vollkommen reine und trockene Flasche aus weißem Glase, welche 500 ccm faßt, zylindrische Form und geraden Boden besitzt. Die Höhe derselben beträgt 185 mm, ihr Durchmesser 72 mm. Die Mündung wird lose durch eine Kappe aus Fließpapier bedeckt, damit nicht Staub und dergleichen in das Innere hineingelangen kann. Läßt man die Kappe weg, so ist die Möglichkeit vorhanden, daß in die eine Flasche mehr Staub gerät als in die andere, was, da dieser jedenfalls nicht ohne Einfluß auf die Zersetzung ist, zu falschen Resultaten führen kann. Eine so beschickte Flasche, in welcher die Flüssigkeit etwa 12 mm hoch steht, wird nun in einem Raume aufgestellt von Zimmertemperatur, in reiner, säure- und ammoniakfreier Luft. Sie erhält einen Platz in zerstreutem Tageslicht und wird mehrere Tage lang beobachtet. Will man dann die Flasche zur näheren Besichtigung in die Hand nehmen, so hat man jede schüttelnde Bewegung sorgfältig zu vermeiden, da sonst etwa an der Oberfläche gebildete hautartige Ausscheidungen niedersinken, als Bodensatz zum Vorschein kommen und dadurch falsche Deutung finden würden.

Sollten sich vor Ablauf von 14 Tagen Ausscheidungen an der Oberfläche, den Gefäßwänden oder am Boden zeigen, so ist die Tinte wegen mangelhafter Haltbarkeit als ungenügend zu bezeichnen und deshalb zu verwerfen. Das weitere Prüfungsverfahren kann sofort eingestellt werden. Bleibt die Tinte aber 14 Tage lang vollkommen intakt, so besitzt sie die erforderliche Haltbarkeit im Glase.

Die Ausscheidungen treten in drei Formen auf:

1. als Blätterbildung an der Oberfläche,
2. als Wandbeschlag und
3. als Bodensatz.

Zur Charakteristik dieser Ausscheidungen erwähnen wir kurz noch folgendes:

Eine Tinte, welche bereits in der Versandflasche vor dem Öffnen derselben einen Bodensatz abgesetzt hat, ist, wie bemerkt, noch nicht

von vornherein zu verwerfen. Denn da man zur Bereitung der Tinte des billigeren Preises halber meist die wäßrigen Auszüge der Galläpfel und dergleichen benutzen wird, welche außer Gerb- und Gallussäure immer noch andere Extraktivstoffe enthalten, tritt meist bei dem Vermischen der Galläpfelbrühe mit der Lösung der übrigen Ingredienzien eine sich langsam vollziehende Ausscheidung ein, welche jedoch bei einer genügend gelagerten und zum Versande reifen Tinte beendet sein soll. Wird nun eine solche sonst tadellose Tinte zu jung verschickt, so kann auch im Versandgefäß ein derartiger Bodensatz entstehen. Da aber diese Versandflaschen relativ nur wenig Tinte fassen, so ist die Ausscheidung in ihnen, sobald sie einzig die oben angeführte Ursache hat, in ca. 2 bis 3 Tagen beendet, d. h. dann muß die Tinte noch sorgfältig durch ein Faltenfilter filtriert werden, um die zunächst noch schwebend erhaltenen Teile der Ausscheidung zu entfernen. Entnimmt man nun hierauf die 25 ccm-Probe und beobachtet an ihr noch eine fortdauernde weitere Ausscheidung, so kann diese, besonders wenn sie von der Oberfläche ausgeht, nicht mehr eine Folge der Jugend, sondern nur die einer fortschreitenden Zersetzung sein.

Besonders wird die letztere durch sog. Blätterbildung an der Oberfläche unter allen Umständen angezeigt.

Daher muß eine Tinte, welche Blätterbildung auf der Oberfläche schon im Versandgefäß zeigt, von vornherein verworfen werden.

Was die Natur des Wandbeschlages anlangt, so läßt sich darüber von vornherein nichts Bestimmtes angeben, da er nie allein auftritt, sondern gleichzeitig mit Blätterbildung oder Bodensatz. Man darf ihn wohl als Übergang zwischen beiden Arten der Ausscheidung betrachten.

3. Prüfung auf Leichtflüssigkeit, Durchschlagkraft und Klebrigkeit.

Die Beurteilung der Leichtflüssigkeit einer Tinte könnte man am einfachsten auf Probeschreiben gründen. Indessen gewährt außerdem bereits die Form jener zur Beobachtung des Nachdunkelns hergestellten Streifen einen Schluß auf den Flüssigkeitsgrad der Tinte: an der Stelle, wo das Glasrohr auf den Papierbogen aufgesetzt wurde, also am Kopf des Streifens, bemerkt man eine ovale Verbreiterung desselben. Die untersuchten Tintensorten des Handels zeigen sämtlich ziemlich genau dieselbe Form des Kopfes und Breite des Streifens wie der beschriebene Typus, nur ist im allgemeinen bei den kombinierten Schreib- und Kopiertinten der Streifen etwas schmäler als bei den reinen Schreibtinten.

Bei einer Flüssigkeit aber, welche allzu leicht aus der Feder fließt (sozusagen schießt) und auf dem Papiere breitläuft, besitzt jener Kopf bedeutend größeren Umfang, und die Breite des Streifens nimmt nach unten zu ab.

Es empfiehlt sich daher, bei der Beurteilung des Flüssigkeitsgrades einer Tinte neben der Schreibprobe auch die Form und Breite des be-

treffenden Streifens zu berücksichtigen und diese mit denjenigen des Typus zu vergleichen.

Im Publikum hört man öfters Klagen, daß diese oder jene Tinte eine schlechte Schreibfähigkeit besäße, daß sie bald stocke, bald breitlaufe. Es möchte bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen werden, daß hierbei in vielen Fällen nicht die Tinte, sondern entweder die Schreibfeder oder das Papier schuld ist. Besonders das letztere zeigt erfahrungsgemäß sehr oft mangelhafte Schreibfähigkeit. So war bei dem benutzten Normalpapiere der Klasse I unter etwa 20 Bogen einer, auf welchem die Streifen mancher Flüssigkeiten nicht dieselben scharfen und gleichmäßig glatten Ränder zeigten wie auf den andern 19 Bogen. Bei geringeren Papiersorten war diese Erscheinung noch viel häufiger zu bemerken. Bei einer sorgfältigen Vergleichung durch Probeschreiben stellte es sich heraus, daß jene fraglichen Bogen nicht die gleich gute Schreibfähigkeit wie die übrigen besaßen. Bei gewissen, sogar besseren Papiersorten befinden sich auch auf ein und demselben Bogen einzelne Stellen, auf welchen die Tinte schmiert und breitläuft oder auch stockt, während der übrige Teil des Papiers tadellos ist.

Bei der Prüfung auf Leichtflüssigkeit einer Tinte hat man ferner zu beobachten, ob sie durch das Papier durchschlägt. Diese Beobachtung läßt sich außer an Schriftproben ebenfalls sehr bequem an jenen Streifen anstellen; wobei man den Typus wiederum als Maßstab verwenden wird.

Was die Prüfung einer Tinte hinsichtlich der Klebrigkeit ihrer Schriftzüge anlangt, so genügt wohl der Hinweis, daß man ein Stück Normalpapier mit der fraglichen Tinte und dem Typus, und zwar abwechselnd mehrere Zeilen untereinander, beschreibt und die Klebrigkeit nach dem Trocknen durch Aufdrücken der Hand oder eines Stücks Papier vergleicht. Bei der Beurteilung kopierfähiger Eisengallustinten wird man hierbei zu berücksichtigen haben, daß deren Schriftzüge nicht so schnell vollkommen eintrocknen dürfen wie die der nicht kopierfähigen, eine wirkliche Klebrigkeit darf indes auch bei den Kopiertinten nicht bemerkbar sein.

b) Tinten der Klasse II.

Die Prüfung der Tinten der Klasse II erstreckt sich auf: dreitägige Haltbarkeit im Glase, Verhalten der Schriftzüge nach dem Trocknen gegen Wasser und Alkohol, Flüssigkeitsgrad, Durchschlagkraft und Klebrigkeit. Die Ausführung geschieht in gleicher Weise wie die entsprechende für Klasse I.

3. Prüfung auf Kopierfähigkeit von Tinten.

Die Kopierfähigkeit der Tinten hängt nicht nur von Zusätzen ab, welche bewirken, daß die Schriftzüge eine Zeitlang löslich bleiben, sondern auch vom Gehalt an färbenden, in das Kopierpapier eindringenden Substanzen. Soll nun konstatiert werden, daß die eine

Tinte so gut wie gar nicht, eine andere aber mehr oder weniger stark kopiert, was im ersteren Falle für die reinen sog. Schreib- oder Buchtinten, im letzteren für die Kopiertinten von Wichtigkeit ist, so kann man sich mit Vorteil der mittels der betr. Tinte auf Normalpapier hervorgebrachten Streifen bedienen. Den Grad der Kopierfähigkeit würde man wiederum durch Vergleichung mit dem Typus feststellen, indem man — wie früher zum Zwecke der Behandlung mit Wasser und Alkohol — den Bogen, der den Streifen des unverdünnten Typus neben demjenigen der fraglichen, ebenfalls unverdünnten Tinte enthält, in Bänder rechtwinklig zur Längsrichtung der Streifen zerschneidet und ein solches Band, mit feuchtem, vier- bis achtfach zusammengefalteten Kopierpapier bedeckt und drei Minuten lang unter der Kopierpresse liegen läßt. Die Unterschiede in der Kopierfähigkeit treten in den verschiedenen Lagen des Kopierpapiers, diejenigen im dunkleren oder helleren Zurückbleiben dagegen auf dem Schreibpapiere ungemein scharf und deutlich hervor. Indem man das eine der Bänder eine Stunde nach Herstellung der Streifen, ein anderes 24, ein drittes 48 Stunden nachher kopiert, kann man beobachten, ob die Kopierfähigkeit verschiedener Tinten mit der Zeit gleich schnell abnimmt oder nicht. Die Unterschiede machen sich bei diesen Streifen bedeutend schärfer als bei gewöhnlichen Schriftzügen bemerkbar.

4. Identitätsnachweis.

Die Untersuchung zweier Tintenproben, welche sich äußerlich gleichen, behufs Feststellung ihrer Identität ist eine Aufgabe, welche z. B. in Rechtsfällen eine Rolle spielen kann. Auch hier leistet, abgesehen von andern Hilfsmitteln, die Streifen-Methode wertvolle Dienste.

Eine derartige Untersuchung kann in folgender Weise vorgenommen werden:

1. Vergleichung des spezifischen Gewichts;
2. Untersuchung des Veraschungsrückstandes;
3. Vergleichung der Haltbarkeit im Glase;
4. Herstellung der Streifen auf Schreibpapier, und zwar wiederholt nebeneinander, und:
   a) Behandlung von Bändern, die rechtwinklig zur Längsrichtung der Streifen herausgeschnitten wurden, mit Wasser, 50 proz. und 85 proz. Alkohol sowie anderen Reagenzien und
   b) Vergleichung der Kopierfähigkeit der Streifen auf derartigen Bändern durch drei Minuten langes Pressen unter feuchtem, sechsfach gefalteten Kopierpapier, sowohl nach einer Stunde als auch nach ein und zwei Tagen seit Herstellung der Streifen.
5. Herstellung der Streifen auf Fließpapier und Vergleichung der entsprechenden Färbungen und Zeichnungen.

Hierbei werden die unter 4 und 5 erhaltenen Resultate deshalb besonderen Wert besitzen, weil man die betr. Papiere mitsamt den Streifen und Kopien aufbewahren kann, um sie in streitigen Fällen als Beweismaterial vorzulegen.

5. Tinten-Normalien.

Zufolge der bisher mitgeteilten Erfahrungen werden als „Grundsätze für amtliche Tintenprüfung“ folgende Vorschläge gemacht:

Klassifizierung der Tinten:

„Klasse I: Eisengallustinte, welche beim Aufbewahren in 25 ccm Probe mindestens 14 tägige vollkommene Haltbarkeit besitzt, pro Liter wenigstens 6 g metallisches Eisen enthält, sowie ebenso schnell und intensiv nachdunkelnde und gegen Licht, Luft, Wasser und Alkohol gleich widerstandsfähige Schriftzüge liefert wie eine ihr gleichgefärbte Tinte (Typus für Eisengallustinten) von der Zusammensetzung: 23,4 g Tannin (rein und trocken) 7,7 g kryst. Gallussäure, 30 g Eisenvitriol, 10 g Gummi arabicum, 2.5 g HCl (entspr. Salzsäure) und 1 g Carbolsäure pro Liter.

Klasse II: Tinte, welche intensiv gefärbte Schriftzüge liefert, die nach achttägigem Trocknen durch Wasser und Alkohol nicht abgewaschen werden können, und welche beim Aufbewahren in 25 ccm Probe mindestens 3 Tage lang unverändert bleibt.

Jede Tinte muß leicht fließen, darf gutes Papier nicht durchschlagen und selbst unmittelbar nach dem Trocknen nicht klebrig sein.“

Vom Königl. Materialprüfungsamt zu Großlichterfelde ist jetzt folgender „Entwurf zu neuen Grundsätzen für amtliche Tintenprüfung“ auf Grund der Seite 403 erwähnten Beratungen festgesetzt worden:

Entwurf zu neuen Grundsätzen für amtliche Tintenprüfung.

1. Klassifizierung der Tinten.

Die Tinten werden eingeteilt in

„Urkundentinten“ (früher Klasse I) und
„Schreibtinten“.

Bei letzteren werden unterschieden:

A. Eisengallusschreibtinten,
B. Blauholz- und Farbstoffschreibtinten.

„Urkundentinte“

ist eine Eisengallustinte, die nach 8 tägigem Trocknen an der Luft tiefdunkle Schrift liefert. („Tiefdunkel“ entspricht etwa der Färbung einer Vergleichstinte von folgender Zusammensetzung: 23.4 g Tannin,

7,7 g Gallussäure kryst., 30,0 g Eisenvitriol; 10,0 g Gummiarabikum; 2,5 g HCl entspr. Salzsäure und 1,0 g Carbolsäure im Liter.) Sie muß mindestens 27 g wasserfreie Gerb- und Gallussäure und 4 g Eisen, auf Metall berechnet, im Liter enthalten. Andererseits darf der Eisengehalt bei Gegenwart von 27 g wasserfreier Gerb- und Gallussäure 6 g im Liter nicht übersteigen. Das Verhältnis von wasserfreier Gerb- und Gallussäure zu Eisen muß demnach zwischen 4,5 : 1 und 6,75 : 1 liegen. Die Tinte muß mindestens 14 tägige Haltbarkeit im Glase besitzen, d. h. sie soll nach dieser Zeit weder Blätterbildung, noch Wandbeschlag, noch Bodensatz zeigen. Die 8 Tage alten Schriftzüge müssen nach Waschen mit Wasser und Alkohol von 85 und 50% tiefdunkel bleiben.

Die Tinte muß leicht aus der Feder fließen und darf selbst unmittelbar nach dem Trocknen nicht klebrig sein.

„Schreibtinte."

Gruppe A. Eisengallusschreibtinte.

Tinten, welche tiefdunkle Schriftzüge liefern, die nach 8 tägigem Trocknen an der Luft beim Auswaschen mit Wasser und Alkohol (85 und 50 %) tiefdunkel bleiben. („Tiefdunkel" entspricht etwa der Färbung einer Vergleichstinte von folgender Zusammensetzung: 15,6 g Tannin; 5,1 g Gallussäure kryst., 20,0 g Eisenvitriol; 10,0 g Gummiarabikum; 2,5 g HCl entspr. Salzsäure und 1,0 g Carbolsäure im Liter.) Der Gehalt an wasserfreier Gerb- und Gallussäure soll mindestens 18 g, an Eisen, auf Metall berechnet, mindestens 2,6 g im Liter betragen. Andererseits darf der Eisengehalt bei Gegenwart von 18 g wasserfreier Gerb- und Gallussäure 4 g im Liter nicht übersteigen. Das Verhältnis von wasserfreier Gerb- und Gallussäure zu Eisen muß demnach zwischen 4,5 : 1 und 6,75 : 1 liegen.

Die Tinten sollen mindestens vierzehntägige Haltbarkeit im Glase besitzen, d. h. sie sollen nach dieser Zeit weder Blätterbildung, noch Wandbeschlag, noch Bodensatz zeigen.

Sie müssen leicht aus der Feder fließen und dürfen selbst unmittelbar nach dem Trocknen nicht klebrig sein.

Schreibtinten der Gruppe B unterliegen nicht der amtlichen Prüfung.

2. Verwendungsart der Tinten.

Bei Schriften auf Papier der Verwendungsklassen 1, 2 a und 2 b muß ausschließlich Urkundentinte, auf Papier der Verwendungsklassen 3 a und 3 b Urkundentinte oder Eisengallusschreibtinte verwendet werden.

3. Prüfung der gelieferten Tinten.

Die Ermittelung des Gehaltes der Tinten an Gerb- und Gallussäure hat nach dem im Königlichen Materialprüfungsamt ausgearbeiteten Verfahren durch Ausschüttelung der Tinte mit Essigester und Wägung

des nach Verdunsten des Essigesters verbleibenden Rückstandes zu erfolgen. Der Rückstand wird als Gerb- und Gallussäure angesprochen, wenn der Jodverbrauch von 0,1 g des Rückstandes bei Gegenwart von 2 g Natriumbicarbonat mindestens 0,5 g Jod beträgt. Liegt der Jodverbrauch unter 0,5 g, so gilt die Probe als nicht bedingungsgemäß. Über die innezuhaltenden Versuchsbedingungen s. Mitteilungen des Königlichen Materialprüfungsamtes 1906 ff. sowie Hinrichsen, Die Untersuchung der Eisengallustinten, S. 100 und 101 und S. 85 ff., Stuttgart bei Enke 1909.

Die Prüfung auf Haltbarkeit der Tinte im Glase ist nach Schluttig und Neumann (Die Eisengallustinten, Dresden 1890, S. 79; Hinrichsen, a. a. O., S. 126) vorzunehmen.

Die Prüfung auf Auswaschbarkeit erfolgt nach dem von Schluttig und Neumann vorgeschlagenen Streifenverfahren mit Wasser, 85- und 50 proz. Alkohol (S. Die Eisengallustinten, Dresden 1890, S. 64, Hinrichsen, a. a. O., S. 127). (Siehe auch S. 408.)

4. Kennzeichnung der Tinten.

Jede für behördliche Lieferungen in Betracht kommende Tinte soll in Flaschen von mindestens 1/2 L. Inhalt verkauft werden. Die Flasche soll eine Kennmarke tragen. Diese muß die Bezeichnung „Urkundentinte", „Eisengallusschreibtinte" und die Firma des Erzeugers, ferner auch das Datum der Herstellung (Monat, Jahr) enthalten. Das Datum darf in verabredeten Zeichen, die vorher beim Königlichen Materialprüfungsamt niedergelegt sind, angegeben werden.

Kopiertinten müssen die Bezeichnung „Kopiertinte" und die Bezeichnung der betreffenden Tintenklasse tragen.

Es dürfen nur solche Urkunden- und Eisengallusschreibtinten zum amtlichen Gebrauche verwendet werden, deren Kennmarke bei dem Königlichen Materialprüfungsamt in Großlichterfelde-West eingetragen ist. Die eingetragenen Kennmarken werden im Reichs- und Staatsanzeiger bekannt gemacht; ein Verzeichnis derselben kann unentgeltlich von dem Materialprüfungsamt bezogen werden.

Die Weinsäure-Industrie.

Von

Dr.-Ing. **Wilhelm Klapproth,**

Betriebsleiter der chem. Fabrik C. H. Boehringer Sohn, Nieder-Ingelheim a. Rh.

Die Abfallprodukte der Weinbereitung dienen der Weinsäureindustrie als Rohmaterial. Aus ihnen werden Weinsäure, Weinstein und einige andere weinsaure Salze, wie Seignettesalz, neutrales weinsaures Kalium, Brechweinstein und Eisenweinstein, technisch gewonnen.

Die Rohmaterialien der Weinsäureindustrie lassen sich unter den Namen „Weinhefe, Rohweinstein und weinsaurer Kalk" zusammenfassen; sie werden durch Trocknen oder durch einfache Krystallisations- und Fällungsprozesse aus den Rückständen der Weinbereitung gewonnen. Die Weinsäure ist in diesen Materialien als Weinstein oder als neutrales Calciumtartrat oder als Gemisch dieser beiden Salze enthalten.

Die Weinhefe, der Bodensatz des ausgegorenen Traubenmostes, ist das wichtigste Rohmaterial. In feuchtem Zustande ist die von dem neuen Wein abgepreßte Weinhefe eine zähe, lehmartige Masse von weinähnlichem, gleichzeitig widerlichem Geruche und schmutziggelber bis dunkelroter Farbe. Die Weinhefe wird am Produktionsort getrocknet, und zwar möglichst schnell und gründlich, damit der Weinsäuregehalt nicht durch Vegetation von Spalt- und Schimmelpilzen zurückgeht. Die getrocknete Weinhefe ist die übliche Handelsware. Sie besteht aus gelblichen bis dunkelroten unregelmäßigen Stücken, deren mittlere Größe etwa einer Walnuß entspricht. Ihr Gehalt an Weinsäure, die in Form von Kaliumbitartrat und neutralem Calciumtartrat vorhanden ist, beträgt etwa 15—30 %, selten bis zu 40 %. Im übrigen besteht die Weinhefe aus den getrockneten Hefezellen und enthält außer kleinen Mengen anorganischer Salze noch zufällige Verunreinigungen, die aus dem Traubensaft oder von den zur Behandlung des Weins verwandten Materialien herrühren (Schalen, Rippen und Kerne der Trauben, Ton, Schwefel und Gips). Man unterscheidet nach ihrem Ursprungslande italienische, spanische, französische, österreichisch-ungarische und Levantiner Hefen. Unter dem letzten

Namen werden dalmatinische, griechische, türkische, südrussische usw. Hefen zusammengefaßt. Die Hefen zeigen nach ihrem Produktionsort einige charakteristische Verschiedenheiten, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann (vgl. darüber Warington, Journ. Chem. Society 13, 925; 1875 und Rasch, Fabrikat. d. Weins. Berlin 1897).

Unter dem Namen „Rohweinstein" werden alle weinsteinhaltigen Rohmaterialien mit mehr als 40 % Weinsäure zusammengefaßt. Man unterscheidet Faßweinstein, der durch Ausklopfen von Weinfässern gewonnen wird, und Hefenkrystalle und Tresterfloß, die durch Auskochen und Auskrystallisieren aus Weintrestern und minderwertigen Hefen dargestellt werden. Die besten halbraffinierten Weinsteine, St. Antimo-Krystalle, bilden das Rohmaterial für die Fabrikation der Cristalli tartari, von Seignettesalz und anderen weinsauren Salzen.

Limo, Sablons und weinsaurer Kalk sind Halbfabrikate, die durch Fällung aus weinsäurehaltigen Laugen gewonnen werden.

A. Die Untersuchung der Rohmaterialien.

Bei dem verhältnismäßig hohen Werte der Weinsäurerohmaterialien und der oft ungleichmäßigen Beschaffenheit der Warenposten muß die Musterziehung in besonders sorgfältiger Weise vorgenommen werden. Man leert sämtliche Säcke aus und verfährt im übrigen, wie im allgemeinen Teile (Bd. I.) beschrieben ist. Die entnommenen Proben werden gemahlen; nötigenfalls mahlt man das Muster im Laboratorium nochmals mit einer für feines Mehl eingestellten Kaffee- oder Laboratoriumsmühle.

Für die Beurteilung der Rohmaterialproben ist der Bitartratgehalt und der Gesamtweinsäuregehalt wichtig. Der Weinsäuregehalt ist für sämtliche Zweige der Weinsäureindustrie von Interesse; der Bitartratgehalt kommt für die Darstellung von raffiniertem Weinstein und von anderen weinsteinsauren Salzen in Betracht. Die Analysenergebnisse werden bei der Bitartratanalyse in Prozenten Weinstein, bei der Gesamtweinsäurebestimmung, der sog. Totalsäureanalyse, in Prozenten Weinsäure angegeben. Es ist im allgemeinen nicht üblich, den Wassergehalt der Proben bei den Befunden anzugeben, obwohl durch die Vernachlässigung des Wassergehalts nicht nur Analysendifferenzen herbeigeführt werden können, sondern auch ein wesentlicher Faktor für die Beurteilung eines Rohmaterialpostens außer acht gelassen wird. Ungenügend getrocknete Warenposten gehen durch die Entwicklung von Spalt- und Schimmelpilzen oft in wenigen Wochen um mehrere Prozente im Weinsäuregehalt zurück; selbst einzelne anscheinend gut lufttrockene Weinhefemuster, die in sorgfältig verschlossenen Glasflaschen aufbewahrt wurden, hatten in 5 Jahren 1—3 % ihres Weinsäuregehalts eingebüßt. Dazu kommt, daß in den ungenügend getrockneten Materialien durch die Pilzvegetation schleimige Körper gebildet werden, die für die spätere Verarbeitung höchst lästig sind.

Es wäre deshalb zweckmäßig, den bei 100° C bestimmten Wassergehalt der Proben bei den Analysenbefunden anzugeben.

Sowohl bei der Bitartratanalyse wie bei der Gesamtweinsäurebestimmung wird die Weinsäure jetzt ausschließlich als saures Kaliumsalz zur Fällung gebracht, dessen Menge alsdann durch Titration bestimmt wird. Man verwendet zur Titration $^1/_{10}$, $^1/_5$, $^1/_2$ oder $^1/_1$ Normal-Kalilauge, die unbedingt frei von Kohlensäure sein muß, und deren Titer durch reinen, bei 100° C getrockneten Weinstein bestimmt ist. Die Titrationen werden in der Siedehitze zu Ende geführt. Als Indikator dient bei der Analyse von Rohmaterialien ausschließlich rötlich-violettes Lackmuspapier, und zwar muß zur Analyse Lackmuspapier von der gleichen Präparation verwandt werden wie zur Einstellung der Normallauge.

Das Molekulargewicht der Weinsäure ist 150, des Weinsteins 188.

1. Bitartratbestimmung.

Eine annähernde Bestimmung des Weinsteingehalts liefert die einfache Titration. Bei Weinhefen mittlerer Qualität von 20—30 % Weinsäure fallen die Resultate wegen des Gehalts an sauren Salzen und sauren organischen Körpern etwa 3—5 % höher aus als der wirkliche Weinsteingehalt; bei unverfälschten Rohweinsteinen ist die Differenz kleiner. Es ist selbstverständlich, daß man durch die Ausführung der Titration etwaige Verfälschungen eines Materials durch saure Salze, z. B. Alaun, nicht aufdecken kann.

Auf einer annähernden Bitartratbestimmung beruhen auch einige Methoden, die früher handelsüblich waren: die Glühprobe und die méthode à la casserole. Bei der englischen Glühprobe wird das Material verascht, die Asche mit Wasser ausgezogen und das in Lösung gebrachte kohlensaure Kalium bestimmt; bei der französischen Kasserolleprobe findet ein Auskochen des Materials mit nachfolgender Wägung der aus der Lauge beim Erkalten abgeschiedenen Krystallmenge statt. Die Methoden, deren Ausführung P. Carles (Les dérivés tartriques, Paris 1892 und Zeitschr. f. angew. Chem. 11, 183; 1898) näher beschreibt, sind nicht brauchbar, weil sie bei zufälligen oder absichtlichen Verunreinigungen des Materials ganz falsche Resultate liefern können.

Bei der von Philip und Co. (Zeitschr. f. anal. Chem. 29, 577; 1890) angegebenen Methode zur Bitartratbestimmung wird der Weinstein mit Kalilauge genau neutralisiert und aus der abfiltrierten Lösung das Bitartrat durch Essigsäure und Alkohol ausgefällt. Die Resultate fallen, wenn in der Substanz noch andere Calciumsalze, z. B. Gips, vorhanden sind, unrichtig aus.

F. Klein (Zeitschr. f. anal. Chem. 24, 379; 1885) kocht die zu untersuchende Probe mit Wasser aus, dampft die abfiltrierte Lösung ein und scheidet den Weinstein durch Zusatz von Chlorkalium möglichst vollständig ab. Der gefällte Weinstein wird abfiltriert und mit einer 10 proz., mit Weinstein vorher gesättigten Chlorkaliumlösung ausge-

waschen und sodann titriert. Die Kleinsche Methode, die sich an das Waringtonsche Verfahren zur Bestimmung der Gesamtweinsäure anlehnt, ist im Handel nicht mehr gebräuchlich, obwohl sie gute Resultate liefert und auch noch von Fabre wieder warm empfohlen ist (Chem.-Ztg. 23, Rep. 4; 1899).

Die handelsübliche, sog. Oulmansche Bitartratbestimmungs-Methode beschreibt Dr. Stiefel (Das Raffinieren des Weinsteins, Wien 1894) folgendermaßen: „3,76 g des fein gepulverten Weinsteins bringt man in eine Literflasche, fügt 750 ccm Wasser hinzu, erhitzt zum Sieden und hält höchstens 5 Minuten im Sieden. Man füllt sodann die Flasche mit destilliertem Wasser auf und läßt erkalten. Nach dem Erkalten füllt man genau zur Marke an und filtriert durch ein trockenes Filter. $^1/_2$ L. des Filtrats wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird noch heiß mit 5 ccm Wasser gut angefeuchtet und nach dem Erkalten mit 100 ccm Alkohol von 95 % gründlich verrührt. Man läßt $^1/_2$ Stunde stehen und dekantiert den Alkohol durch ein trockenes Filter. Nach vollständigem Abtropfen wäscht man den etwa auf das Filter gekommenen Weinstein mit siedendem Wasser in die Schale zurück, bringt das Volumen der Flüssigkeit auf etwa 100 ccm und titriert mit $^1/_5$ Normal-Kalilauge. Zu der Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter addiert man 0,2 ccm, um den Verlust durch gelöstes Bitartrat auszugleichen."

Sämtliche Bitartratbestimmungs-Methoden sind wissenschaftlich nicht genau, weil bei dem Auskochen der Proben Umsetzungen des Weinsteins eintreten können. Zu langes Kochen der Muster ist deshalb bei Ausführung der Bestimmungen zu vermeiden.

2. Gesamtweinsäurebestimmung (Totalsäureanalyse).

Die älteren, von Scribani, Scheurer-Kestner und Oliveri angegebenen Methoden, die sich auf Abscheidung und Wägung des Calciumtartrats gründen, sind allgemein verlassen, weil sie unzuverlässig und ungenau sind.

Die erste wissenschaftlich begründete Methode zur Bestimmung der Gesamtweinsäure lieferte Warington (Journ. Chem. Society 1875, S. 925). Die Grundzüge des Verfahrens sind: Ausfällen des vorhandenen Kalks als Calciumoxalat durch neutrales oxalsaures Kalium, Neutralisieren der Masse mit Kalilauge, Filtrieren, Abscheiden des Weinsteins in der Lösung durch Zitronensäure unter Zusatz von Chlorkalium. Die Methode, die durch eingehende Untersuchungen von Grosjean (Journ. Chem. Society 1879, S. 341 und 1883, S. 331) und namentlich von A. Bornträger (Zeitschr. f. anal. Chem. 25, 327; 1886 und 26, 699; 1887) sorgfältig durchgearbeitet wurde, hat sich im Handel gleichwohl nicht behauptet, weil sie zu umständlich ist.

Die zurzeit allein für den Handel maßgebenden Methoden der Totalweinsäurebestimmung sind die „Methode Goldenberg 1898" und deren Modifikation, die „Methode Goldenberg 1907".

Diese Methoden sind hervorgegangen aus einem ursprünglich anscheinend von Jules herrührenden Verfahren, das von der Firma Goldenberg, Géromont & Co. näher beschrieben wurde und sich im Handel unter dem Namen „Originalmethode Goldenberg" eingebürgert hatte (Zeitschr. f. anal. Chem. 22, 270; 1883.) Die Substanz wird mit einen Überschuß von kohlensaurem Kalium gekocht, wodurch der Kalk als Calciumcarbonat abgeschieden und die Weinsäure als neutrales Kaliumsalz in Lösung geführt wird; man filtriert, fällt einen aliquoten Teil der Lösung durch Essigsäure und Alkohol und titriert den mit Alkohol gewaschenen Weinsteinniederschlag. Die Methode hat folgende Fehler: Der Weinstein ist nicht ganz unlöslich in dem Gemisch von verdünntem Alkohol und Essigsäure; andererseits werden namentlich aus Weinhefe andere saure Substanzen wie Pektinkörper, mit ausgefällt und dann als Weinstein mittitriert. Die Resultate waren deshalb durchgehends erheblich höher als der wahre Weinsäuregehalt. Da die Analysenergebnisse von der Größe des Überschusses an angewandtem kohlensauren Kalium abhingen, und die zur Titration kommenden Weinsteinlösungen stark gefärbt waren, so wichen die Resultate verschiedener Analytiker überdies nicht selten um Prozente Weinsäure voneinander ab.

Diese Fehler sind vermieden bei der „Salzsäuremethode", die ebenfalls von der Firma Goldenberg, Géromont & Co. angegeben wurde. Das ursprüngliche Verfahren (Chem.-Ztg. **12**, 390; 1888) wurde im Jahre 1898 durch nähere Angaben über die Einzelheiten der Ausführung vervollständigt (Zeitschr. f. anal. Chem., **37**, 312, 383; 1898). Das Verfahren der „Methode Goldenberg 1898" ist hiernach in folgender Weise auszuführen:

„6 g fein gemahlene und gepulverte Weinhefe werden mit 9 ccm verdünnter Salzsäure vom spez. Gewicht 1,1 bei Zimmertemperatur gleichmäßig angerührt und eine Stunde unter öfterem Umrühren stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser und läßt wiederum unter zeitweiligem Umrühren eine weitere Stunde stehen. Die Masse wird dann mit destilliertem Wasser in ein 100 ccm fassendes Meßkölbchen gespült. Nach dem Auffüllen auf 100 ccm und tüchtigem Umschütteln filtriert man durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Gefäß und mißt sofort von dem Filtrate 50 ccm in ein Becherglas ab. Die abgemessenen 50 ccm werden in dem mit einem Uhrglase bedeckten Becherglase vorsichtig mit 18 ccm Pottaschelösung (10 ccm = 2 g K_2CO_3) gekocht, und zwar vom Kochen an 10 Minuten lang, bis sich der kohlensaure Kalk pulverig abgeschieden hat. Nachdem das Uhrglas mit Wasser abgespült ist, wird der Inhalt des Becherglases durch ein Saugfilter abfiltriert, das Becherglas mit siedendem Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgespült, der kohlensaure Kalk auf dem Filter ebenfalls mit siedendem Wasser ausgewaschen und die alkalische Flüssigkeit aus der Kochflasche schließlich in eine Porzellanschale gebracht. Die Flüssigkeit in der Porzellanschale wird auf dem Wasserbade bis auf etwa 15 ccm

eingedampft und — nach dem Bedecken der Schale mit einem Uhrglas — heiß mit 3 ccm Eisessig versetzt. Nach 5 Minuten langem Rühren kann man die Analyse entweder sogleich fortsetzen. oder auch einige Zeit, eventuell bis zum nächsten Tage, stehen lassen. Diese letztere Maßregel, das Stehenlassen, dürfte jedoch dann zu vermeiden sein, wenn besonders unreine Weinhefen zur Untersuchung vorliegen, und sich hierbei schleimige Ausscheidungen bilden, welche auch nach längerem Auswaschen leicht Essigsäure zurückhalten. (Sollte eine Unterbrechung der Analyse an einer anderen Stelle notwendig werden, so würde dies am besten nach dem Abmessen der 50 ccm der salzsauren Lösung geschehen.)“

„Nach dem Verrühren mit Eisessig gibt man 100 ccm Alkohol von 94—96 %, die man zuvor zum Abspülen des Uhrglases benutzt hat, zu und rührt wiederum 5 Minuten lang, bis der entstandene Weinsteinniederschlag, welcher anfangs käsig flockig ausfällt, fein körnig krystallinisch geworden ist. Der Weinsteinniederschlag wird dann sofort in folgender Weise auf ein konisches Saugfilter gebracht: Man läßt den Niederschlag erst in der Schale ordentlich absetzen, gießt dann den darüber stehenden Alkohol durch das Filter und spült zuletzt den Niederschlag selbst auf das Filter. Nun wird zuerst die Schale mit Alkohol bis zu dem Verschwinden der sauren Reaktion ausgespült und dann der Niederschlag auf dem Filter selbst gleichfalls bis zu dem Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen. Das Auswaschen wird so lange fortgesetzt, bis etwa 30 ccm des alkoholischen Filtrats, mit Phenolphtalein versetzt, mit 2—3 Tropfen $^1/_5$ Normal-Kalilauge eine alkalische Reaktion liefern; der Verbrauch an $^1/_5$ Normal-Kalilauge darf nur der geringen Acidität des verwendeten Alkohols entsprechen. Schließlich wird der Niederschlag samt Filter in ein Becherglas gebracht, der in der Porzellanschale und an dem Uhrglas haftende Weinstein mit siedendem Wasser dazugespült, so daß man etwa 100—120 ccm Flüssigkeit hat, welche mit $^1/_2$ Normal-Kalilauge titriert werden; es kann hierbei auch Normal-Kalilauge benutzt werden, wenn man Büretten anwendet, welche bei einem Gesamtinhalt von 10 ccm in $^1/_{50}$ ccm geteilt sind, so daß man $^1/_{100}$ ccm genau ablesen kann. Zur Feststellung des Endpunktes benutzt man empfindliches Lackmuspapier mit rotem bis rotviolettem Farbenton: selbstverständlich ist die Stellung der Lauge auf chemisch reinen Weinstein und die Titration unter Benutzung desselben Lackmuspapiers vorzunehmen. Die Berechnung ist bei Weinhefen unter folgender Korrektur für die ungelöste Substanz bei dem anfänglichen Auffüllen des Meßkölbchens vorzunehmen: Bei gefundenem Weinsäuregehalt von 20 % sind 0,7 % in Abzug zu bringen, und bei (20 + n) % zu rechnen (20 + n) % — (0,7 + 0,02 . n) % Weinsäure.“

„Bei der Untersuchung von Weinstein und weinsaurem Kalk werden 3 g der Substanz angewandt, diese ebenfalls mit 9 ccm Salzsäure digeriert, die Masse wird dann aber auf 100,5 ccm verdünnt, und von dem Filtrate werden 50 ccm zur Analyse weiter verwendet.

Bei Weinstein und weinsaurem Kalk fällt die Korrektur in der Berechnung weg."

Diese Methode liefert bei normalen und nicht durch Fabrikationsrestprodukte verunreinigten Rohmaterialien Ergebnisse, die dem wirklich vorhandenen Weinsäuregehalt entsprechen. Mehrbefunde durch Verfälschungen sind ausgeschlossen. Jedoch hatte sich durch die Praxis ergeben, daß dieselbe in einigen Punkten nicht genügend eng gefaßt war. Es hatte sich ferner herausgestellt, daß bei kalkreichen Hefen häufig größere Differenzen zwischen den Befunden verschiedener Analytiker entstanden. Eingehende Untersuchungen hatten zum Ergebnis, daß die Art des Pottaschezusatzes zu der salzsauren Lösung — ob rasch, ob langsam — sowie die Kochdauer von erheblichem Einfluß auf die Resultate waren. Diese Differenzen traten dagegen nicht auf, wenn umgekehrt die salzsaure Lösung zu der Pottaschelösung langsam zugesetzt wurde. Um diese Unstimmigkeiten zu beseitigen, fanden im Anschluß an die Verhandlungen auf dem im Jahre 1906 in Rom abgehaltenen internationalen Kongreß für angewandte Chemie gründliche Diskussionen der beteiligten Laboratorien über zweckmäßige Abänderung der „Methode 1898" statt. Dieselben führten schließlich zur Annahme der folgenden Fassung, in der alle Vorschriften so genau fixiert sind, daß eine verschiedenartige Auslegung und somit größere Differenzen in den Befunden der Analytiker ausgeschlossen erscheinen (Zeitschr. f. anal. Chem. 37, 312, 382; 1898).

Methode Goldenberg 1907: 6 g Rohmaterial mit einem Gehalt von mehr als 45 % T. S. oder 12 g mit einem Gehalt von weniger als 45 % T. S. werden mit 18 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1,10 10 Minuten lang digeriert. Das Ganze wird sodann in einen Meßkolben von 200 ccm Inhalt gespült und mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Nach gutem Durchschütteln filtriert man die Flüssigkeit durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Gefäß.

Von dem Filtrat werden mit einer Pipette, deren Volumen genau mit dem Inhalt der verwendeten Meßkolben übereinstimmen muß, 100 ccm in ein Becherglas von 300 ccm Inhalt pipettiert, welches 10 ccm einer Kaliumcarbonatlösung enthält; 100 ccm der letzteren entsprechen 66 g wasserfreiem K_2CO_3.

Nun wird erhitzt und 20 Minuten lang gekocht, bis sich der kohlensaure Kalk in krystallinischer Form abgesetzt hat.

Die Flüssigkeit samt Niederschlag wird alsdann in einen 200-ccm-Meßkolben gespült, abgekühlt, mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt, gut durchgeschüttelt und durch ein trockenes Faltenfilter filtriert.

100 ccm des Filtrats werden hierauf entweder in einer Porzellanschale [1]) auf dem Wasserbade oder in einem Kolben aus Jenaer Glas

---

[1]) Porzellanschalen, die zur Markierung des Volumens von 15 ccm auf der Innenseite einen blauen Ring tragen, können von B. W. Haldenwanger, Charlottenburg, bezogen werden.

über einer erhitzten Platte bis zu einem Volumen von 15 ccm eingedampft und, noch heiß, langsam und unter fortwährendem Rühren mit 3,5 ccm Eisessig versetzt, worauf das Rühren noch 5 Minuten fortgesetzt wird. Nach 10 Minuten werden 100 ccm Alkohol (95 proz.) hinzugefügt und die Flüssigkeit nochmals 5 Minuten lang durchgerührt.

Nach weiteren 10 Minuten filtriert man unter Benützung einer Wasserstrahlpumpe [1]) ab und wäscht mit Alkohol so lange nach, bis das Waschwasser keine saure Reaktion [2]) mehr zeigt. Das Filter samt Niederschlag wird nun mit ca. 200 ccm heißen Wassers in eine Porzellanschale gespült, die Lösung zum Kochen erhitzt und dann mit $^1/_5$ N.-Lauge unter Verwendung von neutralem Lackmuspapier [3]) als Indikator titriert.

Die Lauge muß unter Verwendung desselben Indikators auf chemisch reinen Weinstein eingestellt werden.

Da bei dem Auffüllen bis zur Marke das Volumen der unlöslichen Bestandteile des Rohmaterials nicht berücksichtigt wurde, so muß noch eine Korrektur vorgenommen werden. Man ist übereingekommen, für Rohmaterial unter 45 % Säure 0,80, für solches von 45—60 % 0,30 und für Rohmaterial von 60—70 % 0,20 vom erhaltenen Resultat abzuziehen.

Das Resultat für Rohmaterial mit mehr als 70 % Säure bleibt ungeändert.

Die Methode Goldenberg 1907 ergibt gegenüber der Methode 1898 stets einen Mehrbefund, der zwischen 0,2 und 0,7 % schwankt. Infolgedessen trat eine geringere Bewertung des Rohmaterials nach der neuen Methode ein. Hierin ist wohl die Ursache zu suchen, daß noch heute beide Methoden nebeneinander bestehen.

In den letzten Jahren sind noch mehrere neue Methoden zur Weinsäurebestimmung veröffentlicht, so von J. Mosczenski (Zeitschr. f. anal. Chem. 39, 57; 1900) — Ausziehen der Materialien mit Schwefelsäure und direktes Fällen mit essigsaurem Kalium — von K. Ulsch (Zeitschr. f. anal. Chem. 40, 614; 1901) — Einwirkung der Materialien auf platiniertes Eisenpulver und Messen des entstehenden Wasserstoffs — von Dr. H. Ley (Pharmazeut. Ztg. 1904, S. 149) — Fällung und Wägung der Weinsäure als Zinktartrat — von P. Carles (Les dérivés tartriques, Paris 1903, S. 105) — Fällung eines salzsauren Auszuges des Rohmaterials mit Kalkacetat und Wägung der ausgeschiedenen Krystalle von Calciumtartrat.

Diese Methoden haben jedoch keine praktische Bedeutung erlangt.

---

[1]) Für die Vakuumfiltration bedient man sich einer Scheibe aus Blei oder Porzellan und eines Filters, das einen etwas größeren Durchmesser als die Filterscheibe besitzt. Denselben Dienst leistet auch ein Filter aus Asbestpulver.

[2]) Das Auswaschen wird so lange fortgesetzt, bis 30 ccm des Filtrats, mit einigen Tropfen Phenolphtalein versetzt, zur Rötung ebensoviel $^1/_5$ N.-Alkali verbrauchen wie die gleiche Menge des zum Auswaschen verwendeten Alkohols.

[3]) Für die Titration geeignetes Lackmuspapier liefern die Firmen E. Merck, Darmstadt, und Eugen Dieterich, Helfenberg.

3. Andere Bestimmungen.

Verfälschungen der Weinsäurerohmaterialien, z. B. durch Alaun, wurden früher zuweilen beobachtet, als einzelne Warenposten nur nach Titration gekauft wurden; bei Ausführung der Warington- oder Goldenberg-Analyse können sie Täuschungen nicht mehr herbeiführen und kommen deshalb auch nicht vor.

Wenn die Restlaugen der Weinsäureindustrie, in denen sich zum Schaden des Betriebes Tonerde, Eisen und Phosphorsäure ansammeln, auf weinsauren Kalk ausgefällt werden, so schlagen sich die genannten schädlichen Substanzen mit nieder. Die Verarbeitung dieses Restproduktes ist mit Schwierigkeiten verknüpft. Es kann deshalb gelegentlich vorkommen, daß ein Rohmaterialposten durch ein solches Produkt verunreinigt ist. Die Beimengung, die sich meistens schon durch den eigentümlichen Geruch verraten wird, kann u. a. durch eine Bestimmung der Phosphorsäure, Tonerde und des Eisens erkannt werden. Eine Probe des Materials wird verascht, wobei weinsaurer Kalk, um Verstäuben zu verhüten, zweckmäßig mit etwas konzentrierter Zuckerlösung angefeuchtet wird. Die Asche wird mit Salzsäure ausgezogen, und in dem sauren Auszuge werden Phosphorsäure, Tonerde und Eisenoxyd bestimmt. Es genügt meistens, die Substanzen gemeinschaftlich mit Ammoniak zu fällen und zur Wägung zu bringen. Die gefundene Menge wird in Prozenten auf die in dem Material vorhandene Weinsäure berechnet. Der so ermittelte „Verunreinigungsquotient“ ist nach Beobachtungen von Rasch bei Weinsteinen im allgemeinen kleiner als 1, beträgt bei Hefen 1—2 und steigt bei dem zuletzt genannten Material nur höchst selten bis auf 5 oder 6 an. Bei ungereinigten Fabrikationsprodukten beträgt der Quotient 10—20.

Durch langsames oder ungenügendes Trocknen können, wie oben erwähnt, in der Weinhefe durch Spalt- und Schimmelpilze schleimige Substanzen gebildet werden, die für die Fabrikation lästig sind. Es ist deshalb häufig von Wert, sich durch eine Gärprobe davon zu überzeugen, ob sich in einem Material eine ungewöhnliche Menge von Spaltpilzkeimen vorfindet: 40 g Hefe werden nach Rasch (Fabrik. d. Weins., S. 44) in einem Becherglase von etwa 400 ccm Inhalt mit Wasser angerührt, mit 50 ccm einer 10 proz. Chlorcalciumlösung versetzt und nun in der Kälte mit Kalkmilch genau neutralisiert, das Becherglas unter Rühren mit Wasser angefüllt. Die Masse bleibt bei etwa 35° C 24 Stunden stehen. Bei gut und schnell getrockneten Hefen ist nach dieser Zeit noch keine deutlich sichtbare Gärung eingetreten. Es entweichen höchstens einige Kohlensäurebläschen.

Die Hilfsmaterialien der Industrie, wie Schwefelsäure, Kalk und Kreide für die Weinsäurefabrikation, Soda und Pottasche usw. für die Fabrikation weinsaurer Salze, müssen aus den angeführten Gründen möglichst frei von Tonerde, Eisen und Phosphorsäure sein. Ein geringer Magnesiagehalt des Kalks ist für die Fällung des Calciumtartrats im Gegensatz zu der Zitronensäurefabrikation unschädlich, weil weinsaure Magnesia nicht schwer löslich ist.

B. Betriebskontrolle.

Die in den Laugen der Weinsäureindustrie sich ansammelnden Verunreinigungen, Phosphorsäure, Tonerde und Eisen, sind für die analytische Bestimmung der Weinsäure in den Zwischenprodukten von Bedeutung, weil sie, wie Lampert (Chem.-Ztg. 1890, 903) gezeigt hat, dazu führen, daß ein Teil der Weinsäure bei der Analyse gewissermaßen verdeckt wird, wenn man in der bei Rohmaterialien üblichen Weise mit Lackmuspapier als Indikator titriert. Rasch (Fabrik. d. Weins., S. 22 und 23) verwendet deshalb bei der Analyse der Zwischenprodukte Phenolphtalein als Indikator, wobei annähernd richtige Resultate gewonnen werden, wenn auch die Endreaktion meistens nicht scharf ausfällt.

Im Laboratorium der chemischen Fabrik von C. H. Boehringer Sohn, Nieder-Ingelheim a. Rh., wurde gefunden, daß die Bestimmungen noch wesentlich genauer werden, wenn vorher das Eisen, die hauptsächlichste Verunreinigung, aus den Laugen entfernt wird. Folgende Methode hat sich hierfür als sehr geeignet erwiesen:

Es werden 50 ccm der Lauge in einen Becher abgemessen und mit einer eingestellten Lösung von Ferrocyankalium nach der Tüpfelmethode mit Kupfersulfat als Indikator titriert, bis eben eine schwache Bräunung eintritt. Die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter Ferrocyankaliumlösung läßt ohne weiteres einen Schluß auf den Eisengehalt zu. Es werden dann abermals 50 ccm der Probe in einen 100-ccm-Meßkolben abgemessen, mit der gefundenen Anzahl Kubikzentimeter Ferrocyankaliumlösung versetzt, auf 100 aufgefüllt und filtriert. Das Filtrat dient alsdann zur weiteren Untersuchung auf den Weinsäuregehalt. Die Bestimmung des Eisens in den Betriebslaugen ist ein wesentliches Hilfsmittel, die Reinheit dieser Laugen zu kontrollieren, da die übrigen Verunreinigungen in nahezu konstantem Verhältnis zum Eisengehalt stehen.

Die Bestimmungen werden in folgender Weise ausgeführt:

Weinsaurer Kalk: 6 g Substanz werden mit 10 ccm Kaliumcarbonatlösung (500 g K_2CO_3 im L.) und etwa 150 ccm Wasser ungefähr 10 Minuten gekocht, zu 200 ccm im Meßkolben aufgefüllt, filtriert. Vom Filtrat werden 50 ccm eingedampft, mit 3 ccm Eisessig und 100 ccm Alkohol gefällt. Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge liefert Prozente Weinsäure (Indikator: Phenolphtalein).

Weinsäurelaugen: 20 ccm der vom Eisen befreiten Lauge werden mit 40 ccm Kaliumcarbonatlösung obiger Konzentration kurze Zeit gekocht, auf 200 ccm aufgefüllt, filtriert. Vom Filtrat werden 10 ccm durch 3 ccm Eisessig und 100 ccm Alkohol gefällt. Gefundene Kubikzentimeter $^1/_{10}$ Normallauge, mit 30 multipliziert, ergeben Gramm Weinsäure im Liter (Indikator: Phenolphtalein).

Alte Mutterlaugen: 20 ccm der ebenfalls vom Eisen befreiten alten Lauge werden mit 60 ccm Kaliumcarbonatlösung gekocht, auf 200 ccm aufgefüllt, filtriert. Vom Filtrat werden 20 ccm mit 5 ccm

Eisessig und 100 ccm Alkohol gefällt. Gefundene Kubikzentimeter $^1/_{10}$ Normallauge, multipliziert mit 15, ergeben Gramm Weinsäure im Liter.

Abfallprodukte: Heferückstände und Gips. 300 g werden in einer Porzellanschale mit 25 ccm Salzsäure und 500 ccm Wasser unter Rühren bis zum Sieden erhitzt, ein Teil der Flüssigkeit abfiltriert. Vom Filtrat werden 50 ccm ohne Eindampfen mit 3 ccm Eisessig und 130 ccm Alkohol gefällt. 5 ccm zum Titrieren verbrauchter $^1/_{10}$ Normallauge entsprechen annähernd 0,1 % in den Rückständen vorhandener Weinsäure.

Abwasser (bei dem Ausfällen von weinsaurem Kalk entstehende Abfallauge): 200 ccm des Abwassers werden auf etwa 50 ccm eingedampft, einige Minuten mit 10 ccm Kaliumcarbonatlösung gekocht, auf 100 ccm aufgefüllt, filtriert. 60 ccm des Filtrats werden in einem Meßzylinder mit 10 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1,1 versetzt und sodann mit Alkohol zu einem Gesamtvolumen von 180 ccm aufgefüllt. Man schüttelt um, filtriert sofort und gibt unverzüglich zu 150 ccm des Filtrats nacheinander 10 ccm Kaliumcarbonatlösung (500 g K_2CO_3 im Liter), 5 ccm Eisessig und 100 ccm Alkohol, rührt kräftig um, läßt bis zum folgenden Tage stehen, filtriert und titriert den Weinsteinniederschlag. 10 ccm $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge entsprechen 1,50 g Weinsäure im Liter (Indikator: Phenolphtalein).

Bestimmung der freien Schwefelsäure in Weinsäurelaugen: 20 ccm der Lauge werden mit Alkohol zu 200 ccm aufgefüllt, über Nacht der Ruhe überlassen und filtriert. Aus 100 ccm des Filtrats wird nach dem Verjagen des Alkohols die Schwefelsäure durch Chlorbaryum ausgefällt und als Baryumsulfat gewogen. Zur angenäherten Bestimmung der Schwefelsäure genügt es, 10 ccm der alkoholischen Lösung mit $^1/_5$ Normal-Chlorbaryumlösung zu titrieren, bis ein neuer Tropfen Chlorbaryumlösung keine Fällung mehr ergibt.

Die Menge der schädlichen Verunreinigungen, Al, Fe, H_3PO_4, wird in den Zwischenprodukten in gleicher Weise wie bei den Rohmaterialien ermittelt.

Über die Einwirkung von Weinsäure auf schwefelsaures Blei bei Gegenwart von Ammoniaksalzen teilt C. Reichard (Chem.-Ztg. 27, 924, 943; 1903) einige Beobachtungen mit, auf die hier hingewiesen sei, weil sie vielleicht für das Auftreten von Verlusten beim Eindampfen der Weinsäurelaugen von Bedeutung sind.

C. Endprodukte.

Weinsäure. Nur Rechtsweinsäure wird technisch gewonnen. Sie wird als Beize in der Färberei und als Reservage in der Druckerei benutzt, findet Verwendung in der Medizin, der Photographie und dient außerdem im Backpulver, Brausepulver, in Fruchtkonserven, Limonaden, Bonbons usw. zu Genußzwecken. Die Säure soll farb- und geruchlos sein und aus gut ausgebildeten Krystallen bestehen

Geruch nach verbranntem Zucker und blättrige, flache Krystalle weisen darauf hin, daß die Säure aus überhitzten und verunreinigten Laugen gewonnen ist. Gemahlene Säure soll nicht zusammengeballt sein. Technische Säure enthält Spuren von Metallen (Blei, Eisen, Kalk) und Schwefelsäure.

Da die technische Säure vielfach für Genußzwecke Anwendung findet, sind die Untersuchungen auf gesundheitschädliche Stoffe, insbesondere Blei, sehr sorgfältig durchzuführen. Zur Bestimmung geringerer Mengen Blei dient folgende Methode:

I. Methode zur raschen Bestimmung:

10 g Weinsäure, in 15 ccm Wasser gelöst, mit Ammoniakwasser neutralisiert (es sind dazu etwa 25 ccm Ammoniakwasser von 9 % Gehalt nötig) und so lange gekocht, bis alles überschüssige Ammoniak verschwunden ist. Man bringt alsdann die Flüssigkeit in ein Neßlerglas, setzt Schwefelwasserstoffwasser zu und vergleicht die entstandene Färbung mit der einer Lösung von etwas Ammonacetat in Wasser unter Hinzufügen einer Bleilösung von bekanntem Gehalt und Schwefelwasserstoffwasser unter gleichen Bedingungen. Die Bleilösung stellt man sich her durch Auflösen von 0,1831 g Bleizucker zu 1 L.: das sind 0,0001 g Blei in 1 ccm. Jedes Kubikzentimeter der Bleilösung entspricht also 0,001 % Blei. Diese Methode ist ungenau, da das Kupfer gleichfalls als Blei bestimmt wird. Daher besser:

II. Methode zur genauen Bestimmung:

Um Blei in Weinsäure zu bestimmen, verbrennt man 20 g mit 0,04 g kohlensaurem Kalk in einem Porzellantiegel. Der geringe Rückstand (der alles Blei enthält) wird in einigen Tropfen Salpetersäure gelöst, dann gibt man einige Tropfen Schwefelsäure zu und erhitzt bis zur Austreibung aller Salpetersäure. Der Rückstand, enthaltend die Sulfate von Kalk und Blei, wird in einer Lösung von essigsaurem Ammon aufgelöst und vom Unlöslichen (Eisenoxyd und Kieselsäure) durch Filtrieren getrennt.

Zur klaren Lösung fügt man Schwefelwasserstoffwasser und vergleicht die entstehende Braunfärbung mit der einer Lösung von etwas Ammonacetat in Wasser unter Hinzufügung einer Bleilösung von bekanntem Gehalt und Schwefelwasserstoffwasser unter gleichen Bedingungen. Um sich zu versichern, daß die Braunfärbung vom Blei herrührt und nicht etwa vom Kupfer, gibt man etwas Cyankaliumlösung zu, die die Braunfärbung, vom Kupfer herrührend, entfernt und die vom Blei bestehen läßt.

Für chemisch reine Säuren gelten folgende Proben:

Mengen von je 3 g der Säure werden in Reagenzgläsern gelöst und den folgenden Proben unterworfen: Die Lösung der reinen Säure darf weder mit Chlorbaryum noch nach Zusatz von Salpetersäure durch salpetersaures Silber getrübt werden. Die mit Ammoniak übersättigte Lösung soll weder mit frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser noch mit oxalsaurem Ammonium eine Färbung oder Fällung geben. Die Säure soll bei der Titration die berechnete Menge Normal-

alkali zur Sättigung erfordern und beim Glühen ohne Rückstand verbrennen. (Vgl. die in der Pharm. Germ. V, S. 30 vorgeschriebenen Proben.)

Weinstein kommt als Cremor tartari zusammenkrystallisiert mit wechselnden Mengen von weinsaurem Kalk in den Handel oder als fein pulveriger reiner Weinstein, der entweder krystallinisch gefällt oder fein gemahlen ist. Er wird in der Färberei zu Beizen, in der Seidenbleicherei zum Souplieren, ferner zu Metallbeizen, zu Genußzwecken (Backpulver) und in der Medizin verwandt. Der Weinsäure- und Kalkgehalt wird durch Titration oder Analyse bestimmt. Im übrigen findet die Probe auf Reinheit wie bei der Weinsäure statt. (Vgl. Pharm. Germ. V, S. 508.)

Um im Weinstein, Backpulver usw. schnell eine Weinsäurebestimmung auszuführen, empfehlen F. W. Richardson und J. C. Gregory (Journ. of the Soc. of Chem. Indust. 22, S. 405) und R. O. Brooks (Journ. Amer. Chem. Soc. 1904, S. 813) die Anwendung der polarimetrischen Methode.

Seignettesalz, weinsaures Kaliumnatrium, findet in der Medizin, zum Versilbern von Glas und in der Galvanoplastik Verwendung. Die Lösung des Salzes soll vollkommen klar sein, ebenso das Aussehen der Krystalle, abgesehen von ihrer durch Reiben weiß gefärbten Oberfläche. Die Prüfung auf Reinheit erfolgt wie beim Weinstein (Pharm. Germ. V, S. 509).

Brechweinstein, weinsaures Antimonylkalium, findet als Befestigungsmittel für Tanninbeizen in der Färberei und in beschränktem Maße auch zu medizinischen Zwecken Verwendung. Zur Untersuchung wird das in 300 Teilen warmem Wasser aufgelöste Salz mit Schwefelwasserstoff gefällt, zuletzt unter Zusatz von etwas Salzsäure. In der von Schwefelantimon abfiltrierten Flüssigkeit wird die Weinsäure in bekannter Weise analytisch bestimmt. Der Antimongehalt wird nach der Mohrschen Methode durch Titration mit Jodlösung kontrolliert (vgl. Bd. II dieses Werkes S. 725 und Pharm. Germ. V, S. 510).

Neutrales Kaliumtartrat, Boraxweinstein, Eisenweinstein finden gelegentliche Verwendung in der Medizin.

Die Zitronensäurefabrikation.

Von

Dr.-Ing. Wilhelm Klapproth.

I. Rohmaterial.

Die Zitronensäure wird aus dem Saft der Früchte von einigen Citrusarten gewonnen. Außer dem Fruchtsaft der echten Zitrone (Citrus medica) findet in geringerem Maße auch der Saft der Bergamotte (Citrus Bergamia) und von einigen anderen, namentlich indischen Citrusarten (Citrus Limonum) Verwendung. Kleine Mengen von Zitronensäure wurden vor einigen Jahren versuchsweise auch durch Gärung von Zucker mit einem von Wehmer entdeckten Schimmelpilz dargestellt (Wehmer, Beiträge zur Kenntnis einheimischer Pilze I, Hahnsche Buchh. Hannover 1893). Der Zitronensaft wird im allgemeinen am Produktionsort durch Pressen der Früchte gewonnen und dann zur Abscheidung der Eiweißsubstanzen einer kurzen Gärung überlassen. Der so geklärte Saft, der im Liter etwa 45—75 g Zitronensäure enthält, kommt entweder ohne weiteres in den Handel oder wird am Gewinnungsorte durch Kochen in offenen kupfernen Kesseln eingedampft. Der Preis für den Zitronensaft wird für 1 Pipe auf Basis von 64 Unzen Zitronensäure in der Imperialgallone angegeben. Da 1 Pipe 108 Imperialgallonen (zu 4,536 L.) oder 490 L. enthält, und da ferner 1 Unze = 28,35 g ist, so enthält die Pipe Saft obiger Konzentration 196 kg Zitronensäure. Auf diese Menge bezieht sich also die handelsübliche Preisangabe. Der konzentrierte Bergamottesaft wird meistens auf Basis von 48 Unzen Zitronensäure in der Imperialgallone gehandelt. An Stelle der Angaben in englischem Maß und Gewicht empfiehlt es sich, den Gehalt des Saftes in Grammen Zitronensäure im Liter anzugeben. Wie aus den obigen Zahlen hervorgeht, entspricht der Saft mit 64 und 48 Unzen in der Imperialgallone einer Konzentration von 400 und 300 g Zitronensäure im Liter.

Früher diente dieser Saft fast ausschließlich als Rohmaterial zur Darstellung der Zitronensäure. Neuerdings dagegen wird fast der ganze Saft schon am Produktionsorte in zitronensauren Kalk umgewandelt. Der zitronensaure Kalk bildet daher jetzt den Haupthandelsartikel, über den regelmäßige Preisnotierungen in den Handelsberichten

veröffentlicht werden, und dient in erster Linie zur Herstellung der Zitronensäure.

Alle Angaben beziehen sich auf die dreibasische mit einem Molekül Wasser krystallisierte Säure, also auf $C_6H_8O_7 + H_2O$; das Molekulargewicht der krystallisierten Säure ist mithin = 210.

Über die Zusammensetzung und die vollständige Analyse des nicht eingedampften Zitronensaftes sind nähere Angaben von K. Farnsteiner (Zeitschr. Unters. Nahrungs- und Genußmittel 1903, S. 1) gemacht worden.

Der dunkelbraune eingedampfte Zitronensaft wurde früher nach dem spezifischen Gewicht oder auf Grund einer einfachen Titration gekauft. Verfälschungen durch Zusatz von Salzen (eingedampftes Seewasser) und Säuren (z. B. Schwefelsäure) waren daher häufig. Die jetzt handelsübliche Bestimmung der Zitronensäure im Saft ist von Warington (Journ. Chem. Soc. 1875, S. 925) zuerst näher beschrieben. Sie gründet sich auf die Schwerlöslichkeit des zitronensauren Kalks. Es muß bei Ausführung der Bestimmung beachtet werden, daß der zitronensaure Kalk nur in heißem Wasser schwer löslich ist, während er aus kalten Lösungen nicht ausfällt und auch von kaltem Wasser verhältnismäßig leicht wieder aufgelöst wird.

Die letzte Fassung der Methode zur Analyse der Kalkcitrate und Zitronensäfte rührt von L. und J. Gadais her (Bull. Soc. Chim. de France (4), S. 287). Die Analyse des Kalkcitrates wird in folgender Weise ausgeführt:

20 g Kalkcitrat werden in einem 500-ccm-Kolben einige Zeit mit 30 ccm Wasser und 25 ccm Salzsäure von 22° Bé gekocht; nach dem Erkalten wird die Masse in einen Meßkolben von 250 ccm gespült, alsdann bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und filtriert. 25 ccm des Filtrats werden in einer Porzellanschale mit eisen- und carbonatfreier Normal-Natron- oder -Kalilauge neutralisiert in Gegenwart von Phenolphtalein, bis zum Eintritt einer schwachen Rosafärbung, die durch einige Tropfen Normalsalzsäure wieder entfernt wird. Es wird alsdann etwa 1 ccm gesättigter Chlorcalciumlösung hinzugesetzt, das Ganze bei gelindem Feuer auf ca. 25 ccm eingedampft. Die sich ausscheidenden Krystalle von zitronensaurem Kalk werden möglichst heiß abfiltriert, 7—8 mal mit möglichst wenig siedendem Wasser nachgewaschen, bis das Waschwasser chlorfrei ist, und bei 105° getrocknet. Das Trocknen des zitronensauren Kalks kann auch unterbleiben; es ist jedoch vorteilhaft, da es das spätere Veraschen erleichtert. Die Porzellanschale, in welcher sich der Niederschlag gebildet hatte, wird mit etwa 4 Tropfen Normalsalzsäure behandelt, um den anhaftenden zitronensauren Kalk zu lösen. Diese Lösung wird alsdann in den das Filtrat und die Waschwasser enthaltenden Kolben gespült, das Ganze durch einige Tropfen $^1/_{10}$ Normal-Ammoniaklauge wieder neutralisiert und die Flüssigkeit auf 15 ccm eingeengt. Der neue Niederschlag wird gleichfalls in der Siedehitze abfiltriert, 4—5 mal mit möglichst wenig siedendem Wasser nachgewaschen und gleich-

falls bei 105° getrocknet. Das Filtrat samt Waschwassern kann nun nochmals, wenn nötig, auf 15 ccm eingeengt und wie oben weiterbehandelt werden. Es empfiehlt sich, das letzte eingeengte Filtrat mit dem gleichen Volumen Alkohol von 95 % zu versetzen. Zeigt sich noch ein Niederschlag, so wird er gesammelt und getrocknet wie die übrigen. Die getrockneten Niederschläge werden in einer Platinschale verascht, und zwar Filtrat und Niederschläge gesondert. Alsdann wird der Inhalt der Platinschale in eine Porzellanschale übergeführt, das Calciumcarbonat in 30 ccm Normalsalzsäure gelöst, die Kohlensäure durch Erhitzen vertrieben und die überschüssige Säure durch Normal-Kali- oder -Natronlauge zurücktitriert. Die zur Neutralisation verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter Normalsalzsäure gibt, mit 0,07 multipliziert, die in der Probe enthaltene Zitronensäure an.

Wenn die Kalkcitrate viel Sulfate enthalten, so empfiehlt es sich, bei möglichst niedriger Temperatur zu veraschen, am besten mit einem Spiritusbrenner. Vor dem Auflösen in Salzsäure wird alsdann der Veraschungsrückstand mit 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd behandelt.

Zur Analyse des Zitronensaftes werden 120 ccm Saft mit Wasser im Meßkolben auf 1000 ccm verdünnt, 25 ccm dieser Flüssigkeit werden in einer Porzellanschale mit Normal-Kali- oder -Natronlauge neutralisiert, mit 20 ccm gesättigter Chlorcalciumlösung versetzt und im übrigen wie oben weiter behandelt. Es ist darauf zu achten, daß Calciumchlorid im Überschuß vorhanden ist.

Die Methode ist zwar nicht frei von Fehlern, auf die zuletzt O. v. Spindler (Chem.-Ztg. 27, 1263; 1903) wieder hingewiesen hat; sie ist aber bisher durch eine bessere nicht ersetzt worden. Unrichtige Resultate erhält man, wenn in dem zitronensauren Kalk oder dem Zitronensaft infolge einer Verfälschung andere Säuren vorhanden sind, die schwer lösliche Calciumsalze bilden. Die Gegenwart von Oxalsäure und Weinsäure wird dadurch erkannt, daß schon in der kalten neutralisierten Lösung durch Chlorcalcium ein Niederschlag gebildet wird. C. Ulpiani und A. Parozzani haben eine Analysenmethode veröffentlicht, die nach Angabe der Verfasser auch bei Gegenwart fremder organischer Säuren einwandsfreie Werte geben soll (Atti R. Accad. dei Lincei Roma (5), 15, II, 517—518, Rom 1906). Die Methode beruht darauf, daß eine Zitronensäurelösung in Gegenwart genügender Mengen von Chlorcalcium durch Natronlauge in der Kälte gefällt wird, wenn die ganze Säure gesättigt wird, und in der Wärme, wenn ⅓ gesättigt ist. Offiziellen Eingang hat sich diese Methode bislang nicht verschafft. Die Gegenwart von Schwefelsäure, die durch Reduktion des gefällten Gipses beim Veraschen Irrtümer hervorrufen kann, wird in dem mit Salzsäure versetzten Saft durch Chlorbaryum erkannt. Sind nur geringe Mengen von Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzes vorhanden, so genügt die oben angegebene Methode; sind dagegen mehr als Spuren vorhanden, so empfiehlt es sich, die Zitronensäurebestimmung nach der von Creuse angegebenen Methode auszuführen (Chem. News 1872, S. 50):

20 ccm des nicht eingedampften oder 3 ccm des konzentrierten Zitronensaftes werden genau mit reiner (etwa $^1/_5$ Normal-) Kalilauge neutralisiert und sodann auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit 20—30 ccm Alkohol von 63 % aufgenommen. Man filtriert die Kaliumcitratlösung von den ungelösten Salzen (Kaliumsulfat usw.) ab und wäscht den Rückstand mit wenig 63 proz. Alkohol aus. Zu der Lösung, die nötigenfalls nochmals mit einem Tropfen verdünnter Essigsäure oder verdünnten Ammoniaks neutralisiert wird, gibt man in geringem Überschuß eine neutrale alkoholische Lösung von Baryumacetat hinzu und versetzt noch mit dem doppelten Volumen von 95 proz. Alkohol, rührt tüchtig um und läßt bis zum folgenden Tage stehen. Hierauf wird der Baryumcitratniederschlag $(C_6H_5O_7)_2Ba_3$ abfiltriert und mit 63 proz. Alkohol ausgewaschen. In dem mit Filter veraschten Niederschlage wird das Baryum entweder durch Wägung als Baryumsulfat oder durch Lösen in $^1/_5$ Normal-Salzsäure und Titrieren mit Alkalilauge bestimmt.

II. Betriebskontrolle.

Wenn auch Phosphorsäure, Tonerde und Eisen aus den Zitronensäurelaugen leichter als aus Weinsäurelaugen entfernt werden können, so müssen die Hilfsmaterialien doch zur Vermeidung von Zitronensäureverlusten frei von diesen Substanzen sein. Kreide und Kalk sollen überdies möglichst frei von Magnesia sein, weil die Laugen sonst durch Magnesiumsulfat verunreinigt werden.

Die Zitronensäurebestimmung in Laugen und Abwasser wird nach Analogie der Saftanalyse vorgenommen. Freie Schwefelsäure bestimmt man wie in Weinsäurelaugen.

III. Endprodukt.

Die Zitronensäure findet in der Färberei und Druckerei als Beize und Reservage Verwendung, sodann aber namentlich für Genußzwecke zur Herstellung von Brausepulvern, Limonaden, Fruchtessenzen, Marmeladen, Bonbons usw. Ihres angenehmen sauren Geschmacks wegen ist sie für letzteren Zweck besonders geeignet und findet deshalb auch in der Küche vielfach Verwendung. Auch in der Medizin, als Mittel gegen Skorbut, Gicht usw., wird die Zitronensäure wie der Zitronensaft verwandt.

Da in der Festigkeit, mit der von der krystallisierten Zitronensäure das Molekül Krystallwasser zurückgehalten wird, Verschiedenheiten vorkommen, ist eine Titration zwar von Wert, aber nicht ausschlaggebend für die Reinheitsbestimmung der Säure.

Zur Erkennung und Bestimmung etwa vorhandener Oxalsäure dient die Unlöslichkeit des Calciumoxalats in kalten Lösungen, aus denen Calciumcitrat nicht ausfällt.

Die Unterscheidung und Trennung von der Weinsäure wird mit Hilfe des schwer löslichen Kaliumbitartrats nach den Weinsäurebestimmungs-Methoden vorgenommen.

Um geringe Mengen von Weinsäure neben Zitronensäure zu erkennen, benutzt O. v. Spindler (Chem.-Ztg. 28, 15, 148; 1904) eine Farbenreaktion, die beim Fällen von weinsäurehaltigen Zitronensäurelösungen durch eine heiße, mit Kaliumbichromat versetzte Lösung von Quecksilberoxydsulfat auftritt (Reaktion von Denigès).

Besondere Beachtung verdient, da die Säure vorwiegend für Genußzwecke verwandt wird, ein etwaiger Bleigehalt der Säure (vgl. Warington, Journ. Soc. Chem. Indust. 12, S. 97 und 222; Chem.-Ztg. 17, 197; 1893). — Die Bleibestimmung sowie die Prüfung auf Reinheit erfolgen ebenso wie bei der Weinsäure (vgl. Pharm. Germ. V, S. 12).

Die anorganischen Farbstoffe.

Von

Prof. Dr. A. Eibner.

A. Allgemeine Ausführungen und Untersuchungsmethoden.

Einleitung.

In der Einführung zum 1. Bande dieser Auflage der „Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden" ist darauf hingewiesen, daß bei der Qualitätsprüfung der Industriematerialien zu den rein technisch-chemischen Methoden nicht selten die Ermittlung physikalischer Konstanten hinzutreten muß, um die Feststellung des Kaufwertes eines Materiales zu vervollständigen. Diese Notwendigkeit der Heranziehung physikalischer Beurteilungsmomente tritt oft schon bei Stoffen zutage, die chemische Individuen sind. So bei Änderungen im Kohäsionszustande einfacher Stoffe wie des Zinns, die von größter technischer Bedeutung sind (Zinnpest); ferner bei Schwankungen in der Tension gewisser zusammengesetzter wasserhaltiger Stoffe wie des Gipses, dann der Guignetgrüne, Pariserblaue usw.; allgemein bei kolloiden Stoffen. Bei jenen Materialien, die Gemenge verschiedener Stoffe sind, wächst die Bedeutung physikalisch-chemischer Untersuchungsmethoden je nach Verwendungsart in dem Maße, als die technische Charakterisierung der Gemengteile auf rein chemischem Wege noch unausgebildet ist.

Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß unter den Malmaterialien in erster Linie die Farbstoffe nicht ausschließlich mittels chemischer Methoden bewertet werden können. Ihre technische Haupteigenschaft, die Farbigkeit, sicherte ihnen seit alten Zeiten im Handel und in der Verwendung eine überwiegend physikalische Art der Qualitätsfeststellung. Beurteilung der Nuancen, des Färbe- und Deckvermögens, der Lasurfähigkeit, Mischbarkeit usw. sind daher hier die ersten und unerläßlichen Bewertungsmomente. Erst bei der Frage der Echtheit und Reinheit, besonders jener der Haltbarkeit und Verträglichkeit mit anderen Farbstoffen bzw. den Bindemitteln, ferner der Ermittlung von Fälschungen, der Frage der Lichtechtheit usw. treten chemische Probleme hinzu. Die Veränderungen der Farbstoffe im Wetter und im Lichte kommen ähnlich wie die Verwitterung der Gesteine meist derart zustande, daß zunächst durch Temperaturschwankungen der Atmosphäre physikalische Wirkungen, wie jene der Adsorption und Diffusion von Wasser und Gasen,

der Kapillarität, Osmose usw. auf die Farbstoffe entstehen, die zu einer gewissen Auflockerung des Gefüges führen. Sodann findet meist unter dem Einflusse des Lichtes, mit oder ohne Mitwirkung von Katalysatoren, Übergang in chemische Vorgänge statt, deren Verlauf zurzeit nicht in allen Fällen genau bekannt ist. Sie können auch Ursache der Unverträglichkeit mancher Farbstoffe in Mischung miteinander werden. Es ist ferner bekannt, daß die moderne Photochemie schon ein bedeutendes Hilfsmittel zur Erkenntnis der Lichtwirkungen auf Farbstoffe geworden ist, aber auch, daß dieses Forschungsgebiet nur durch gleichwertige Berücksichtigung physikalischer und chemischer Vorgänge ausgebaut werden kann.

Die besonderen Verhältnisse bei den Farbstoffen rechtfertigen also vollkommen die künftige stärkere Heranziehung der physikalischen und physikalisch-chemischen Beurteilungsmomente. Allerdings ist auf diesem Gebiete die Notwendigkeit derartiger Arbeitsweise seit geraumer Zeit erkannt; doch sind die betreffenden Methoden noch nicht in allen Fällen derart durchgebildet, daß ihr Wert für die Qualitätsbestimmung der Farbstoffe jetzt schon in dem Maße hervorträte, wie es nötig erscheint, um den Handel und die Verwendung der Malerfarbstoffe in sichere Bahnen zu lenken.

Auf dem Gebiete der Farbstoffe, die in der Malerei, Lackiererei, Anstreicherei, in den graphischen Gewerben, der Tapeten- und Buntpapierfabrikation, im Farbendruck usw. Verwendung finden, machte sich seit langer Zeit das Bedürfnis nach Reformen geltend. Sie sind veranlaßt durch mancherlei bei der Herstellung und im Handel mit diesen Materialien, nicht minder aber in ihrer Anwendung zutage getretenen Mißstände, die, beginnend mit den ältesten Zeiten, u. a. gerade deshalb bis heute größtenteils fortbestehen konnten, weil die Beurteilung des Verbrauchswertes der Farbstoffe früher fast ausschließlich nach rein chemischen Gesichtspunkten erfolgte. Diese Mißstände liegen in der nicht immer einwandfreien Qualität der natürlichen und künstlichen Farbstoffe infolge natürliche oder technische Ursachen, bzw. wegen stattgefundener Verfälschung. Ihr Nachweis und ihre Beseitigung gelingt erst durch Vervollständigung der Untersuchungsmethoden in der angedeuteten Richtung.

Eine moderne Darstellung des Gebietes der Farbstoffe hat auch die Übelstände in der gegenwärtigen Nomenklatur, besonders der anorganischen Farbstoffe zu berühren. Diese ist nicht nur unübersichtlich, sondern teilweise sogar irreführend.

Die von München im letzten Drittel des vorigen Jahrhunderts ausgegangene Bewegung zur Anbahnung von Verbesserungen auf dem Gebiete der Malmaterialien hat auch nach dieser Richtung zu wirken gesucht. Die „Deutsche Gesellschaft zur Förderung rationeller Malverfahren“ beabsichtigt zu diesem Zwecke zunächst, Typen der normalen Verwendungsfähigkeit der Materialien (Normalfarben) aufzustellen. Hiezu ist allerdings in erster Linie die Festlegung vieler bisher noch schwankender Qualitätsbegriffe unerläßlich. Diese kann aber nur

durch Vervollkommnung der analytisch-chemischen und physikalischen Methoden der Qualitätsbestimmung und darauf fußend durch Einführung der eventuell nötig gewordenen Verbesserungen in der Fabrikation von Farbstoffen erreicht werden. Als Typen der Verwendungsfähigkeit in Bezug auf Lichtechtheit, Mischbarkeit, normales Verhalten in Bindemitteln usw. haben speziell in der Anwendung als Malerfarbstoffe von jeher die Erdfarbstoffe und jene künstlichen anorganischen Farbstoffe gegolten, die diesen in den maltechnischen Eigenschaften nahe kommen. Die Individuen dieser Gruppe natürlich vorkommender Farbstoffe können mit wenigen Ausnahmen in Bezug auf Haltbarkeit im eigentlichen Sinne des Wortes als „Normalfarbstoffe“ bezeichnet werden. Ihnen schließen sich diejenigen künstlich hergestellten anorganischen Farbstoffe an, die in stets gleicher, durch konstante chemische Zusammensetzung und zugleich eindeutige physikalische Beschaffenheit bedingter Qualität ausfallen. Dieser Forderung vermag die Fabrikation zurzeit keineswegs in allen Fällen zu entsprechen. Es sind nämlich nicht stets alle Individuen ein und derselben Gruppe künstlicher Farbstoffe im Verbrauchswerte gleich. So sind nicht alle künstlichen Zinnober, Chromgelbe, Cadmiumgelbe, Pariserblaue gleich haltbar im Lichte. Daher können zurzeit nur diejenigen Individuen dieser Gruppen als Normalfarbstoffe angesprochen werden, die den in dieser Hinsicht aufzustellenden Bedingungen genügen. Es ist Aufgabe der Forschung, diese noch bestehenden Unsicherheiten zu beseitigen.

I. Nomenklatur der Farbstoffe.

Zur Verbesserung der gegenwärtigen Nomenklatur der Farbstoffe usw. hat die Gesellschaft zur Förderung rationeller Malverfahren die strenge Festhaltung am Prinzipe der Substanzbezeichnung, sowie die Ausscheidung der zahlreich vorhandenen Beinamen (Synonyma) und der falschen Substanzbezeichnungen in die Wege geleitet. Sie stellte zu diesem Zwecke folgende Leitsätze (Thesen) auf (vgl. Sitzungsprotokolle der deutschen Farbenbuchkommission und A. Eibner: Malmaterialienkunde S. 62 ff.):

1. „Es steht auf Grund der Sach- und Rechtslage fest, daß die herkömmlichen und verkehrsüblichen, zweifellos eine bestimmte Substanz bezeichnenden Namen der Farb- und Malmaterialien unter keinen Umständen für andere Farbstoffe, Ersatzmittel bzw. als Phantasie- oder Qualitätsbezeichnungen verwendet werden dürfen.“

2. „Es steht ferner fest, daß die herkömmlich und zweifellos eine Sach- oder Substanzbezeichnung tragenden Farbstoffe und Malmaterialien als rein und echt zu betrachten sind, wenn nicht klar und bestimmt angegeben wird, daß sie gemischt, verschnitten oder geschönt sind.“

3. „Es erscheint im Interesse aller beteiligten Kreise, der Produktion, des Handels und der Konsumtion geboten, zum Zwecke der Einführung einer einheitlichen, allgemein bekannten und praktisch

verwertbaren Nomenklatur alle Mischfarben mit M, alle Verschnittfarben mit V und alle geschönten Farben mit S zu bezeichnen."

Die erste dieser Thesen richtet sich gegen den Gebrauch der falschen Substanzbezeichnungen und bildet die rationelle Grundlage einer künftigen Farbstoffnomenklatur nach dem Prinzipe der Stoffbezeichnung. Sie wurde denn auch von den deutschen Fabrikantenverbänden ohne Widerspruch angenommen. Dagegen stellte gegenüber der These 2 der Verband deutscher Farbenfabriken die Forderung auf, daß fabrikatorisch hergestellte Farbstoffe nur dann als „rein" zu betrachten seien, wenn sie ausdrücklich als „rein" deklariert, bzw. bestellt werden.

Die Ursache dieser Verschiedenheit der Forderungen liegt u. a. in dem Umstande, daß die These 2 der Farbenbuchkommission den Begriff „rein" nicht erläutert. Im gegebenen Zusammenhange bedeutet er Abwesenheit von Verschnittmitteln. Die Fabrikanten fassen ihn jedoch richtig weiter im Sinne der Abwesenheit aller etwa bei der Fabrikation in die Farbstoffe gelangter unbeabsichtigter Verunreinigungen. Nach dem Wortlaute der These 2 müßten diese technischen Verunreinigungen entfernt werden, was in allen Fällen unverhältnismäßige Kosten verursachen, in manchen technisch undurchführbar wäre. (Vgl. den Artikel Guignetgrün.) Inzwischen wurde der Reinheitsbegriff bei Malmaterialien abgeteilt und umgrenzt, ohne daß jedoch eine sinngemäße Abänderung der These 2 erfolgt wäre. Sie ist daher in ihrer gegenwärtigen Fassung unzureichend. In der Farbenbranche scheint sich in der Tat immer mehr der Gebrauch einzuführen, Materialien, die sich durch Abwesenheit von akzessorischen Nebenbestandteilen oder technischen Verunreinigungen von bisher gelieferten unreinen unterscheiden, das Kennwort „rein" beizufügen, wie z. B. „Indigo-rein" die Bezeichnung für einen synthetischen von den bekannten Verunreinigungen der Pflanzenindigoarten freien Indigo ist. Es kann hiegegen keine Erinnerung bestehen, wie es denn auch in anderen Branchen handelsüblich ist, bei der Deklaration der Waren durch Spezialbezeichnungen auf besondere Qualitäten hinzuweisen. So besteht kein Hindernis, ein von den bekannten riechenden Verunreinigungen und der lichtunechten Euxanthonmagnesia freies Indischgelb als „Indischgelb-rein" zu deklarieren. Im Verfolg dieses Prinzipes gelangte man im Gegensatze zur These 2 der Farbenbuchkommission dazu, die Nomenklatur von Farbstoffen und sonstigen Malmaterialien künftig nicht ohne nähere Kennzeichnung sowohl der Reinheit als auch der Unreinheit der am Markte befindlichen Waren anzuwenden. Dieses Prinzip hat auch insofern praktische Bedeutung, als in der Tat die Substanzbezeichnung an sich, also ohne nähere Kennzeichnung, keineswegs in allen Fällen genügenden Aufschluß über die Qualität eines Farbstoffes gibt und daher manchmal keine handelsrechtlich vollverbindliche Deklaration darstellt. So fallen unter den Substanzbegriff „Zinnober" relativ sehr lichtunechte neben relativ lichtechten Individuen. Es erscheint daher als zweckmäßig, letztere künftig als „Zinnober — lichtecht" zu deklarieren. Vgl. A. Eibner: Der Reinheitsbegriff bei Mal-

materialien und das deutsche Farbenbuch; Farbenzeitung 15, 1593; 1910 und die Resolutionen des deutschen Schutzvereines der Lack- und Farbenindustrie vom 9. Dezember 1910 betreffend das deutsche Farbenbuch; Farbenzeitung 16, 597; 1911, sowie des Verbandes deutscher Farbenfabriken vom 30. Juli 1909, Farbenzeitung 16, 819; 1911.

Die These 3 der Farbenbuchkommission ist ein Vorschlag zur Unterscheidung der Grundfarbstoffe von den durch Mischung zweier oder mehrerer bunter Farbstoffe entstandenen Gemengen einerseits und den mittels weißer Zusätze verdünnten, verschnittenen oder gestreckten Farbstoffen andererseits, sowie den mit Schönungsmitteln versehenen. Sie steht im Gegensatze zur These 2 ganz auf dem Standpunkte der Notwendigkeit der künftigen genaueren Nomenklatur der Farbstoffe durch Spezialdeklarationen. Von den Forderungen der These 3 nahm der Verband deutscher Farbenfabriken die Bezeichnung (M) für Mischfarben aus zwei oder mehreren bunten Farbstoffen an, verwarf dagegen die Bezeichnungen (V) für Verschnittfarben und (S) für geschönte Farbstoffe. Dagegen führte er die Bezeichnung (T) für alle Farbstoffe ein, die als integrierenden Bestandteil einen Teerfarbstoff enthalten.

Die von der Gesellschaft zur Förderung rationeller Malverfahren abgezweigte „Kommission zur Bekämpfung der Mißstände in der Herstellung, im Handel und in der Verwendung der Farben und Malmaterialien" stellte sodann zur Erläuterung obiger Thesen und als Grundlage einer künftigen rationellen Nomenklatur folgende Begriffsbestimmungen auf, die in das projektierte „Deutsche Farbenbuch der Körperfarben" aufgenommen werden sollen:

1. „Stoff- oder Substanzbezeichnungen sind jene Farbstoffnamen, aus welchen die chemische Zusammensetzung eines Farbstoffes unzweifelhaft oder andeutungsweise (Vulgärname) hervorgeht."

2. „Ursprungs- oder Herkunftsbezeichnungen sind solche Farbstoffnamen, welche über den Fundort von natürlichen Farben oder über den Ort, von welchem aus sie gehandelt werden oder wurden, oder über den Ort der Fabrikation Aufschluß geben."

3. „Qualitätsbezeichnungen sind Farbstoffnamen, welche über die Zusammensetzung und Herstellung der Farbstoffe zwar keine bestimmte Auskunft geben, mit welchen aber bestimmte maltechnische Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten gedanklich verbunden werden."

4. „Nuancebezeichnungen sind solche Namen, welche die Ähnlichkeit des Farbtones eines Farbstoffes mit in der Natur vorkommenden farbigen Stoffen oder Gegenständen ausdrücken."

5. „Phantasiebezeichnungen sind Benennungen von Farbstoffen, die über Herkunft, Fabrikation und Zusammensetzung keinerlei Aufschlüsse geben."

6. „Unter Beinamen (Synonyma) oder Decknamen versteht man die verschiedenen neben der Haupt- oder Substanzbezeichnung zurzeit noch gebräuchlichen Namen für ein und denselben Farbstoff."

Zur Kennzeichnung der sich von selbst vollziehenden Umwertung

in der Bedeutung der Farbstoffbezeichnungen sei darauf hingewiesen, daß dem Laien jeder Farbstoffname zunächst als Nuancebezeichnung erscheint. In dem Maße, als er mit den technischen Eigenschaften eines Farbstoffes durch seine Verwendung bekannt wird, erhält der Name für ihn die Bedeutung einer Qualitätsbezeichnung und, falls er sich auch mit der Zusammensetzung vertraut macht, jene einer Substanzbezeichnung. Sobald dieses Ziel erreicht ist und die falschen Substanzbezeichnungen und Beinamen abgeschafft sind, ist die Übersichtlichkeit und Einheitlichkeit in der Nomenklatur der anorganischen Farbstoffe hergestellt.

Farben wurden zu allen Zeiten zunächst nach der Nuance beurteilt und auch gehandelt. Bei Kauf nach Muster ist sie auch heutzutage noch in erster Linie maßgebend. Gerade hieraus ergab sich im Laufe der Zeit ein großer Mißstand. Es entstand die Gepflogenheit, Ersatzfarbstoffe mit den Namen der alten Farben zu belegen, um den Käufer im Glauben zu belassen, er beziehe den alten Farbstoff weiter fort. Damit begann die Reihe der falschen Substanzbezeichnungen, die schon im Altertum vorkommen. Erst in neuerer Zeit kam zur Beseitigung dieses Mißstandes der Handelsgebrauch auf, durch Zusätze zur Substanzbezeichnung auszudrücken, daß fremdes Material vorliegt. Es entstanden so Bezeichnungen wie „Zinnoberersatz", „Zinnoberimitation", „Ultramarinersatz" usw., die unzweideutig sind; aber auch zweideutige wie „Zinnoberrot" für unechten Zinnober; „Vermillion" für unechten in Deutschland gehandelten Zinnober usw., wogegen die Bezeichnung „Vermillionets" eindeutig ist und Zinnoberersatze anzeigt.

Der Verband deutscher Farbenfabriken stellt daher unter Ziffer A VII der Zusätze zu seiner Resolution vom 30. Juli 1909 folgende Forderung: „Farbnamen, deren Substanz als farbgebende Körper in den angebotenen oder gelieferten Produkten überhaupt nicht enthalten ist, dürfen für letztere nicht benützt werden, sondern müssen das Wort „Imitation" (Nachahmung) beim Farbnamen tragen." Vergl. These 1 der D. Farbenbuchcomm.

Der Begriff Ersatzmittel (Surrogate) spielt im Handel mit Farbstoffen eine ebenso große Rolle wie bei vielen anderen Materialen. Das Bedürfnis nach Schaffung von Ersatzmitteln macht sich immer dann geltend, wenn entweder der Erstehungspreis der bisherigen Materialien sich bedeutend erhöht (vgl. Terpentinöl- und Leinölersatzmittel), oder das bisher benutzte Material Mängel zeigt (vgl. Zinnober- und Chromgelbersatzfarbstoffe usw.). Das Ersatzmittel soll also alle normalen Eigenschaften des ursprünglichen Materials, keine seiner schlechten Eigenschaften zeigen, keine neuen Mängel aufweisen und womöglich nicht teurer, bzw. billiger sein als ersteres. Solchen Anforderungen genügt selten ein neues Material vollständig, da seine Zusammensetzung stets von der des zu ersetzenden verschieden ist. Man wird sich daher zumeist damit begnügen müssen, wenn das Ersatzmittel in der Verwendung nicht die Mängel des alten Materials und keine schlimmeren anderen Eigenschaften zeigt.

Die im Farbenhandel bestehende weitere Gepflogenheit, einem und demselben Farbstoff nach den verschiedenen Orten seiner jeweiligen Darstellung verschiedene Herkunftsbezeichnungen, oder zum Schutze geringfügiger Abänderungen in der Darstellung oder Qualität, oder aber zur Verdeckung schädlicher Eigenschaften andersartige Bezeichnungen zu geben, schuf das Übel der Beinamen (Synonyma) oder Decknamen. So kommen Farbstoffe, die im wesentlichen Schweinfurter Grüne oder Kaisergrüne, also bekannte Giftgrüne sind, hauptsächlich, wenn auch nicht ausschließlich, zur Verdeckung ihrer Giftigkeit unter 17 verschiedenen Herkunfts- und 29 Phantasie-Ursprungs- bzw. Qualitätsbezeichnungen vor. Hiezu kam noch die Gepflogenheit, Farbstoffen ähnlicher Nuance oder Qualität, aber verschiedener Zusammensetzung, einen und denselben Namen zu geben. So finden sich die Bezeichnungen „Kaiserblau" und „Königsblau" sowohl bei Ultramarin als bei Kobaltblau als Nebenbezeichnungen. Der Name „Ölblau" gilt sowohl für Pariserblaue als für das blaue Kupfersulfid.

Bei dem gekennzeichneten Mangel der Verbraucher an den nötigen Hilfsmitteln ist das Zurechtfinden in der heutigen historisch entstandenen Farbstoffnomenklatur fast zur Unmöglichkeit geworden. Das Prinzip der ausschließlichen Erteilung von Stoffbezeichnungen ist zwar wissenschaftlich begründet, aber praktisch nicht durchführbar. Vom technisch-kaufmännischen Standpunkte aus ist dagegen eine Nomenklatur der Farbstoffe, die ihre Verwendungsmöglichkeiten andeutet, also die allgemeine Einführung von Qualitätsbezeichnungen unter Ausschluß der falschen Substanzbezeichnungen, sowie der Bei- und Decknamen, (Synonyma) nach These 1 der deutschen Farbenbuchkommission das erreichbare Ziel [1]). Anfängliche Phantasie- oder Nuancebezeichnungen neuer Farbstoffe werten sich im Laufe der Zeit von selbst in Qualitätsbezeichnungen um. Auf diesem Wege gingen seit einiger Zeit die Teerfarbenfabriken mit teilweiser Aufgabe der bisherigen wissenschaftlichen Bezeichnungen von Körperfarbstoffen vor. Namen wie Heliofarben, Lackrote, Kalkgrüne, Helindonfarben sind reine Qualitätsbezeichnungen. Die anfänglichen Herkunftsbezeichnungen Ciba-, Cibanon-, Hansafarben beginnen sich schon in Qualitätsbezeichnungen zu verwandeln.

II. Reinheits- und Echtheitsbegriffe.

Der Begriff „rein" bei Farbstoffen war, wie erwähnt, bis vor kurzem nicht genügend umgrenzt und abgeteilt. Er ist bei solchen Farbstoffen, die ein einzelnes chemisches Individuum (idiochromatische Färbung) darstellen, wie Zinnober, Zinkweiß, den idiochromatischen Cadmiumgelben usw. anders zu fassen als bei solchen natürlichen oder künstlichen Farbstoffen, die wechselnde Gemenge verschiedener Bestandteile

---

[1]) Vgl. das Verzeichnis der Synonyma in der Resolution des Verbandes Deutscher Farbenfabriken vom 30. Juli 1909 u. Farbenztg. **16**, 824; 1911.

sind, wovon nur eines das färbende Prinzip bildet (allochromatische Färbung) wie die Ocker, die allochromatischen Cadmiumgelbe usw. Bei den Farbstoffen der ersten Gruppe hat man die chemische von der technischen Reinheit zu unterscheiden. Fabrikatorisch hergestellte Farbstoffe können niemals chemisch rein sein.

1. **Technisch rein sind:**

a) Künstliche Farbstoffe, welche einzelne chemische Individuen sind, dann, wenn sie neben den integrierenden Bestandteilen keine unzulässigen Mengen fremder Bestandteile enthalten;

b) künstlich hergestellte aus mehreren chemischen Individuen bestehende Farbstoffe dann, wenn sie außer den durch die Fabrikationsart bedingten buntfarbigen und weißen Bestandteilen mit Einschluß der technischen Verunreinigungen keine weiteren Stoffe als absichtliche Zusätze enthalten.

Zur Kennzeichnung der Reinheit bei natürlichen Farbstoffen hat der Verband deutscher Farbenfabriken den Begriff naturecht eingeführt und wie folgt definiert:

2. **Naturecht** sind solche natürliche Farbstoffe (Erdfarben), die so, wie sie in der Natur vorkommen; d. h. ohne weiße oder andersfarbige Zusätze verkauft werden.

Erdfarben, die solchen Aufbereitungsprozessen unterworfen wurden, wodurch keine fremden Bestandteile hinzutraten, fallen unter den Begriff naturrein [1]).

Zur Kennzeichnung der bei Farbstoffen vorkommenden fremden Bestandteile, bzw. Beimengungen, wurden von A. Eibner folgende Definitionen vorgeschlagen und von der Kommission zur Herstellung des deutschen Farbenbuches angenommen:

Als fremde Bestandteile sind zu bezeichnen:

a) Bei natürlichen Erd- und Mineral- bzw. den künstlichen Farbstoffen alle weißen Zusätze, welche ausschließlich das Strecken des betreffenden Farbstoffes zum Zwecke haben, also den Handelswert des so behandelten reinen, unverschnittenen Farbstoffes erniedrigen;

b) bei künstlichen, unverschnittenen Grundfarbstoffen die bei der Fabrikation in dieselben gelangten, von den verwendeten Materialien und Reagenzien herrührenden Beimengungen, soferne sie in unzulässiger Menge vorhanden sind oder auf diese Farbstoffe, bzw. ihre Mischungen mit anderen Farbstoffen oder die Bindemittel schädlich einwirken können (z. B. Schwefel im Zinnober, Bleizucker im Bleiweiß usw.).

Dem Nachweis der sub a genannten fremden Bestandteile hat die Bestimmung ihrer Mengen [2]) zu folgen; ferner ist Aufschluß über die zulässigen Quantitäten fremder Bestandteile nach b zu geben.

Als fremde Bestandteile sind nicht zu betrachten: die weißen natürlichen Substrate naturechter Erdfarben und derjenigen künstlichen

---

[1]) Vgl. Gruppe A, Ziffer II der Farbenliste des Verbandes Deutscher Farbenfabriken: Farbenztg. 16, 820; 1911.

[2]) Bestimmungen über die zulässigen Mengen dieser fremden Bestandteile sind noch nicht getroffen.

anorganischen und organischen Substratfarbstoffe, wie des Cadmiumcitron, Cadmiumrot, Chromgelb-citron, der Kobaltblaue, des Cölinblau, der Ultramarine, des Krapplackes und der übrigen organischen Farblacke, ohne welche der betreffende Farbstoff überhaupt nicht oder bisher nicht als deckender Körperfarbstoff, bzw. zurzeit nicht in der verlangten Nuance hergestellt werden kann.

3. **Echtheit.** Dieser Begriff wird heutzutage in zweierlei Bedeutung gebraucht. Hierüber erließ die Farbenbuchkommission folgende Bestimmungen:

a) Echt im wissenschaftlichen Sinne ist ein Farbstoff, wenn er aus den Bestandteilen besteht, die gemäß seiner Bezeichnung als vorhanden vorausgesetzt werden müssen.

b) Echt im vulgären oder technischen Sinne ist ein Farbstoff, wenn er sich den Stoffen gegenüber, mit welchen er bei seiner Verwendung in Berührung kommt, als genügend beständig erweist.

Der Begriff echt im letzteren Sinne ist daher gleichbedeutend mit den Begriffen „beständig", „widerstandsfähig". Es fallen hierunter die Begriffe Lichtechtheit, Luftechtheit (Wetterechtheit), Naturechtheit, Wasser-, Sprit-, Öl-, Kalkechtheit (Kalkfarbe), Alkali- und Säurebeständigkeit usw.

Diese wurden in folgender Weise definiert:

a) Unter Lichtechtheit versteht man die relative Beständigkeit der Farbstoffe gegenüber den Einwirkungen des Sonnenlichtes (und der künstlichen Lichtarten).

b) Unter Luftechtheit (Wetterechtheit) versteht man die relative Widerstandsfähigkeit eines Farbstoffes gegen die Einflüsse der Atmosphäre.

c) Unter Kalkechtheit eines Farbstoffes versteht man seine chemische Indifferenz gegenüber völlig gelöschtem, kieselsäurearmem Kalk, die sich im Stehenbleiben der Nuance in diesem äußert.

Anm.: Kalkfarben sind Farben, welche kalkecht sind und den übrigen Bedingungen einer licht- und wetterechten Farbe entsprechen.

d) Wasserecht ist ein Farbstoff, wenn er im Wasser unlöslich ist.

e) Ölecht ist ein im doppelfarbigen Aufstrich verwendeter Farbstoff, wenn er in den in der Ölfarbentechnik benutzten fetten und ätherischen Ölen unlöslich ist; durch diese oder ihre Oxydationsprodukte nicht im Tone verändert (gebleicht) wird; die Konsistenz der mit den Ölen hergestellten Mischungen nicht erheblich verändert, noch das Trocknen der betr. Bindemittel verzögert.

Anm.: Lackbeständige Farbstoffe sind solche, welche in freie Harzsäuren irgendwelcher Art enthaltenden Lacken oder Firnissen weder eindicken noch ausbluten.

4. **Fälschung,** bzw. **Verfälschung** liegt vor, wenn ein Farbstoff ganz oder teilweise nicht echt im chemischen Sinne ist; d. h. wenn er die durch die Art seiner Deklarierung festgelegte und als vorhanden anzunehmende

chemische Zusammensetzung gar nicht oder nicht völlig besitzt. (Verschneidung).

5. Unter **Schönung** versteht man den Zusatz eines fremden anorganischen oder organischen bunten Farbstoffes zu natürlichen oder künstlichen Farbstoffen, der zu dem Zwecke gemacht ist, um eine schönere Nuance derselben zu erzielen.

Es wurden ferner folgende Qualitätsbegriffe definiert:

1. **Grundfarbstoffe**[1]) nennt man solche natürliche oder künstliche, technisch reine, also weder verschnittene noch geschönte Farbstoffe bekannter chemischer Zusammensetzung, deren Farbton nicht durch mechanische Mischung aus zwei oder mehreren Farbstoffen erhalten werden kann, sondern durch die Art der natürlichen Bildung oder der Fabrikation bedingt ist.

2. **Mischfarbstoffe** sind solche Farbstoffe, welche durch mechanische Mischung gleicher oder verschiedener Mengen zweier oder mehrerer Grundfarben ohne weitere Zusätze hergestellt sind.

Beispiele: die Chromgrüne, Zinkgrüne, grünen Zinnober: Mischungen aus Chromgelb bzw. Zinkgelb mit Pariserblau. Diese These der Farbenbuchkommission wurde vom Verbande deutscher Farbenfabriken angenommen. Vgl. Farbenzeitung 16, 820.

3. Unter **Verschnittfarbstoffen** versteht man mechanische Mischungen von technisch reinen Grund- oder Mischfarbstoffen mit verdünnenden, nicht buntfarbigen Zusätzen.

4. **Substratfarbstoffe** nennt man jene künstlichen Farbstoffe, bei deren Herstellung, um die verlangte Nuance, bzw. sonstige Qualität zu erhalten, ein weißer Füllstoff verwendet werden muß.

Der Begriff „Substratfarbstoffe" wurde später durch A. Eibner in folgender Weise erweitert:

1. Die natürlichen, unverschnittenen Erdfarben sind mit wenigen Ausnahmen, wie die Oberebersbacher Ocker, „Ocre de ru", Siena usw., Gemenge aus wechselnden Mengen eines färbenden Bestandteiles (Eisenoxydhydrate [allochromatische Färbung]) und einem oder mehreren weißen Substraten (Unterlagen), meist Ton. Für diese wird der Name natürliche Substratfarbstoffe vorgeschlagen. Sie haben wechselnde prozentische Zusammensetzung. Es ist also bei diesen Farbstoffen nur die Angabe der qualitativen Zusammensetzung zur Feststellung der Reinheit nötig.

2. In die Klasse der Substratfarbstoffe gehören von den künstlichen mineralischen Farbstoffen: 1. Cadmium citron, 2. Cadmiumrot, 3. Chromgelb citron, 4. Neapelgelb hell; ferner 5. Kobaltblau, 6. Kobaltgrün, 7. Coelinblau, 8. Coeruleum und 9. die Ultramarine. Bei diesen ist die Menge des färbenden Anteiles nicht konstant, bzw. seine Angabe wie bei den grünen, blauen, roten und violetten Ultramarinen analytisch noch nicht möglich.

---

[1]) Die hier gegebene Definition des Begriffes Grundfarbstoff hat keine Beziehung zu dem optischen Begriff „Grundfarben".

3. Bei diesen natürlichen und künstlichen Substratfarbstoffen ist der Begriff „rein“ nicht im gleichen Sinne anwendbar wie bei den Farbstoffen mit konstantem Mengenverhältnis der ausschließlich farbigen konstituierenden Bestandteile (Grundfarbstoffe), weil die in ersteren vorhandenen nicht buntfarbigen Bestandteile weder als fremde, noch als unnötige oder unzulässige Beimengungen bezeichnet werden können. Die technische Reinheit dieser natürlichen und künstlichen Substratfarbstoffe ist bedingt durch die Abwesenheit anderer als der natürlich vorhandenen, bzw. zu ihrer Herstellung nötigen weißen oder buntfarbigen Bestandteile, nämlich der eventuell zugesetzten Verschnittmittel und Schönungen.

5. **Ersatzfarbstoffe oder Surrogate** nennt man solche Farbstoffe, welche an Stelle eines bereits im Handel befindlichen Farbstoffes meist zu niedrigeren Preisen zur Verwendung angeboten werden und nicht dieselbe chemische Zusammensetzung wie diese besitzen.

Farbstoffnamen, wie Zinnober, Pariserblau, Chromgelb, Cadmiumgelb, Ultramarin, Guignetgrün, Kobaltblau, Kobaltgrün usw. werden auch heute noch meist irrtümlich in der Bedeutung von Eigennamen gebraucht, obwohl sie tatsächlich Sammelnamen für ebensoviele Gruppen von Farbstoffen sind, in welchen sich die einzelnen Individuen entweder im technischen Effekt oder sogar durch die chemische Zusammensetzung stark unterscheiden. Letzterer Umstand ist ganz besonders bei der Ausarbeitung chemisch-technischer Untersuchungsmethoden der betr. Farbstoffe zu berücksichtigen.

III. Begriffe: Farbe, Farbstoff, Körperfarben, Körperfarbstoffe, Pigment usw.

Die Nomenklatur der Farbstoffe leidet in Deutschland zurzeit noch dadurch unter einer gewissen Unsicherheit, daß das Wort „Farbe“ in dreierlei Bedeutungen angewendet wird: 1. zur Bezeichnung der optischen Erscheinung der verschiedenen einfachen Lichtarten; 2. zur Bezeichnung farbiger Stoffe und 3. für malfertige Gemische aus Farbstoffen und Bindemitteln. Im Englischen bestehen hierfür die drei Bezeichnungen colour, pigment und paint. Zur Beseitigung dieser Ungenauigkeit der deutschen Sprache empfiehlt es sich: 1. die Begriffe Farbe, Färbung, farbig rein physikalisch und derart zu fassen, daß sie ausschließlich für farbige Lichtarten und Erscheinungen, bzw. als Prädikate für farbige Stoffe angewendet werden; 2. letztere abweichend von dem gegenwärtigen Gebrauch der Technik nur mehr als „Farbstoffe“ und nicht mehr als „Farben“ zu bezeichnen. Man hätte demnach nicht zu sagen: Zinnober ist eine rote Farbe; sondern: Zinnober ist ein roter Farbstoff, bzw. besitzt rote Farbe. Das Wort „Körperfarbe“ wurde wohl ursprünglich nur zur Unterscheidung farbiger Stoffe von den farbigen Erscheinungen gebraucht. Es wäre zu vermeiden, da es zu der Mißdeutung Anlaß gibt, es bezeichne den Farbton eines farbigen Körpers.

Im gleichen Sinne wie das Wort Körperfarbe gebraucht, ist die Bezeichnung „Körperfarbstoff" Tautologie und daher überflüssig. Beide Ausdrücke werden jetzt hauptsächlich zur Unterscheidung der in Wasser, Ölen usw. unlöslichen Farbstoffe für Anstrich usw. von den löslichen Textilfarbstoffen gebraucht. Doch sind Bezeichnungen wie „Malerfarbstoffe" usw. präziser und eindeutig. In der Bedeutung von Farbstoffen, die „Körper" besitzen, d. h. deckend wirken, ist der Name Körperfarbstoff völlig überflüssig, da die Bezeichnungen „Deckfarbstoff" und „Lasurfarbstoff" bestehen und genügen. Fremdnamen wie „Pigment" oder die häßliche Tautologie „Pigmentfarbstoff", sind zu verlassen. Dagegen ist es nicht zu verhindern, daß in der Praxis der Maltechnik das Wort „Farbe" nach wie vor für malfertige Gemenge von Malerfarbstoffen mit ihren Bindemitteln gebraucht wird. Da es aber stets in Verbindung mit den Bezeichnungen der betr. Bindemittel vorkommt, wie „Ölfarbe, Wasserfarbe" usw., so entstehen hiedurch eindeutige Bezeichnungen, deren sprachliche Unrichtigkeit durch Gewöhnung nicht mehr zum Bewußtsein kommt.

Da die anorganischen Farbstoffe ihre Hauptanwendung in der Anstreicherei, Dekorationsmalerei und Kunstmalerei finden, ist die Zusammenstellung der hiernach an sie zu stellenden Anforderungen von Bedeutung.

IV. Echtheitseigenschaften der Malerfarbstoffe.

Farbstoffe, die in allen Maltechniken und sonstigen Verwendungen brauchbar sein sollen, haben folgenden Anforderungen zu genügen: Sie müssen sein:

1. Echt im wissenschaftlichen (chemischen) Sinne.
2. Technisch rein, sofern sie nicht als Verschnittfarbstoffe deklariert sind.
3. Lichtbeständig (lichtecht), und zwar sowohl in Substanz als in Mischung miteinander und mit weißen Farbstoffen, wie auch in starker Verdünnung.
4. Luftecht; d. h. beständig im Freien und gegenüber den in der Atmosphäre vorhandenen Luftarten.
5. Kalkecht; d. h. unveränderlich im gelöschten Kalk.
6. Säurebeständig.
7. Verträglich in Mischung mit anderen bunten und auch weißen Farbstoffen.
8. Wasserecht; d. h. unlöslich in Wasser.
9. Spritecht; d. h. unlöslich in Alkohol.
10. Ölecht; d. h. unlöslich und unveränderlich in fetten und ätherischen Ölen, sowie in Lacken.

Gegenwärtig bestehen nicht für alle diese Echtheitseigenschaften durchaus verlässige und vereinbarte technische Bestimmungsmethoden, obwohl dies zur Erzielung übereinstimmender Resultate notwendig wäre. Es ist daher ihre Aufstellung in die Wege zu leiten. Tatsachen aus letzter

Zeit beweisen ferner, daß bei der Prüfung von neuen Farbstoffen zum Zwecke der Einführung noch nicht alle notwendigen Prüfungsmomente berücksichtigt werden, was zu Mißständen führte. Sodann ist zu erwähnen, daß es nur relativ wenige Farbstoffe gibt, die allen oben genannten Anforderungen ausnahmslos genügen. Man sah sich daher frühzeitig genötigt, die Farbstoffe nach ihrer relativen Verwendbarkeit in Gruppen einzuteilen; z. B. in kalkechte und kalkunechte, lichtechte, lichtunechte usw. Neuerdings unterscheidet man besonders zwischen ölechten und ölunechten.

Die Echtheit im chemischen Sinne wird bei anorganischen Farbstoffen nach bekannten analytischen Methoden bestimmt. Es gibt nur einige wenige Fälle, wie bei Guignetgrün, Cadmiumrot, wo die analytische Feststellung der chemischen Echtheit noch nicht einwandfrei gelungen ist.

Die technische Reinheit ergibt sich durch den Nachweis der Abwesenheit in Wasser löslicher, ungefärbter oder gefärbter, bzw. fremder, unlöslicher, weißer oder bunter Stoffe (Verschnittmittel, Schönungen mit Chromgelb usw.) und von Teerfarbstoffen als Schönungen; ferner durch die Glühprobe zum Nachweis organischer Beimengungen bei anorganischen Farbstoffen bzw. der vollkommenen Flüchtigkeit des zu prüfenden Farbstoffes (Zinnober); dann durch Erhitzen im Rohr zum Nachweis von Wasser bzw. Schwefelsäure (in Eisenfarbstoffen).

Bei einzelnen Farbstoffen sind die Gemengteile von den technischen Verunreinigungen streng zu unterscheiden (Guignetgrün).

Lichtwirkungen auf Farbstoffe.

Zur Aufstellung von Methoden der Untersuchung der Farbstoffe auf Lichtechtheit ist die Kenntnis der verschiedenen Arten der Lichtwirkungen auf die Stoffe nötig. Bei der Beurteilung dieses für die Farbentechnik außerordentlich wichtigen Gebietes wird nicht immer von dem durch die Tatsachen gerechtfertigten allgemeinsten Standpunkte ausgegangen, welcher Einwirkungen des Sonnenlichtes auf irdische Stoffe, Organismen und daher auch auf Farbstoffe voraussetzt und die Fälle ausscheidet, in welchen dieselben ein Minimum erreichen. Außerdem wird bei der Beurteilung der Lichtbeständigkeit der Farbstoffe jetzt noch vielfach die Tätigkeit der die Lichtwirkungen beschleunigenden Faktoren nicht genügend berücksichtigt.

Die erste Wechselwirkung des weißen Sonnenlichtes mit Stoffen, die man buntfarbige nennt, ist eine rein physikalische. Sie absorbieren den geringeren oder größeren Anteil der einzelnen Strahlengebiete des Sonnenlichtes und reflektieren die anderen. Letztere bestimmen die farbigen Wirkungen dieser Stoffe auf das Auge. Bleiben ihre ursprünglichen Absorptionsverhältnisse im Lichte konstant, so nennt man sie lichtechte. Die Lichtwirkungen auf die Farbstoffe können nun dreierlei Art sein. Die ausbleichenden Farbstoffe ändern ihr optisches Verhalten derart, daß die Reflexion ein Maximum, die Absorption ein Minimum

erreicht. Bei den nachdunkelnden ist das Gegenteil der Fall. Diejenigen Farbstoffe, welche im Lichte die Nuance ändern, reflektieren während der Belichtung andere Strahlengebiete als vor derselben. Nach dem I. Grothhusschen Gesetz sind es nur die absorbieten Strahlengebiete, welche die obigen Veränderungen an Farbstoffen im Lichte hervorbringen, indem sich die absorbierte Lichtenergie in andere Energieformen (Wärme, chemische Energie usw.) verwandelt.

Das Studium der Lichtwirkungen auf organische Stoffe hat zu einer engeren Auffassung der Lichtwirkung auf Farbstoffe geführt, als sie für die Betrachtung der Veränderungen, welche an organischen Farbstoffen und anderen Stoffen vor sich gehen, dienlich ist. Die dort aufgestellten Theorien der Reduktionswirkung (E. Vogel, Wiedem. Ann. **43**, 449; 1891) bzw. der Lichtoxydation (Link 1808; O. Gros, Zeitschr. f. phys. Chem. **37**, 157; 1901), K. Schaum, Jahrb. d. Phot. und Reprod.-Techn. **1908**, 120; A. v. Baeyer, Ber. **33**, 1569; 1900; K. Gebhardt, Zeitschr. f. angew. Chem. **22**, 433; 1909 und **23**, 820; 1910 u. a.) reichen nicht aus, um alle bei den mineralischen Farbstoffen vorkommenden Erscheinungen der Lichtwirkung zu erklären, da man hier schon frühzeitig auch solche beobachtete, bei welchen nachweisbare chemische Veränderungen der Stoffe im Lichte nicht stattfinden, wie bei Zinnober, Jodquecksilber usw. Man mußte also neben chemischen Lichtwirkungen auch physikalische voraussetzen. Solche äußern sich unter anderem in Änderung der Krystallform (Jodquecksilber. Mitscherlich), in Polymerisationen und Depolymerisationen (Anthracen, Fritsche, R. Luther und Fr. Weigert; Eders Jahrb. f. Phot. **1905**, 78), Isomerisierungen usw. Das Charakteristikum derartiger Lichtwirkungen auf Farbstoffe scheint zu sein, daß sie auch im luftleeren Raume auftreten, und daß sie durch Bindemittel (fette Öle, Harze) nicht aufgehalten werden. Andererseits ist seit langem bekannt, daß gewisse chemische Lichtwirkungen auf Farbstoffe in mit Wasserdampf gesättigter Luft starke Beschleunigung erfahren können. Älteste und neueste Forschungen von Bonzius 1757, Berthollet 1791, Chevreul, Grothhus, Schönbein, Abney und Russel, Church, Bolis, Gebhardt u. a. stellten denn auch fest, daß diese Klasse von Lichtreaktionen auf Farbstoffe im trockenen und luftleeren Raume nicht auftreten, und demgemäß, daß die betr. Farbstoffe durch Ölbindemittel wirksam geschützt werden. Sauerstoff und Wasser sind also die ausführenden Organe bei dieser Art von Lichtreaktionen, die auf Oxydation, Reduktion, Hydrolyse usw. beruhen (Gebhardt, Chem.-Ztg. **34**, 532; 1910). Die Tätigkeit dieser Beschleuniger der Lichtwirkungen (Katalysatoren) (Berzelius, Schönbein, 1857, Niepce de St. Victor 1859) wurde in der Theorie der Lichtwirkung durch Katalyse (Ostwald). Autokatalyse, Autooxydation (Engler und Weißberg) zusammengefaßt und in ihrer Bedeutung für die Erkenntnis der Lichtwirkungen auf Farbstoffe erkannt.

Lange Zeit sind auch Lichtwirkungen bekannt, welche den zurückgehenden Thermoreaktionen des Queeksilberoxyds, Zinnobers, Jod-

quecksilbers, Zinkoxyds analog sind, wie jene der Pariserblaue, nämlich die umkehrbaren oder zurückgehenden (reversiblen) Lichtreaktionen (Phototropie), welchen die zahlreicheren nicht umkehrbaren oder irreversiblen gegenüberstehen. Zu den ersteren gehört bei den anorganischen Farbstoffen auch die Lichtwirkung auf Lithopon. Die gegenwärtig bekannten Gruppen von Photoreaktionen hat H. Stobbe in einer Abhandlung: Die Photoreaktionen organischer Verbindungen, Zeitschr. f. Elektrochem. 14, 473; 1908, übersichtlich zusammengestellt und darin Ausblicke für die künftige umfassendere Beurteilung dieses Gebietes gegeben.

Besonders wichtig ist bei anorganischen Farbstoffen die Beantwortung der weiteren Frage des die Lichtwirkung beschleunigenden oder verzögernden Einflusses fremder Zusätze. Hier kommen sowohl die Wirkungen der üblichen verdünnenden Zusätze weißer Farbstoffe als jene der Farbstoffgemische aufeinander im Lichte und endlich die der Bindemittel in Frage. Orientierende Gesichtspunkte geben hier neben den grundlegenden Arbeiten von Ostwald und seinen Schülern über Katalyse auch einige Einzelbeobachtungen. So jene, daß Alizarinfällungen auf Zinksalzen eher verblassen als auf Chromsalzen. Daß auch einige der üblichen Beschwerungsmittel wie Kreide, Spat, Zinkweiß in ihrer Wirkung auf Farbstoffe sehr verschieden voneinander sind, ist in der Fabrikpraxis bekannt. Es ist festzustellen, welche dieser Zusätze schädlich wirken. (Vgl. K. Gebhardt, Über die Einwirkung des Lichtes auf Farben, und Zeitschr. f. angew. Chem. 22, 2484; 1909.) Bezüglich der Wirkung von Bindemitteln ist bekannt, daß Methylviolette u. a. Farbstoffe rasch auf Stärkepapier, weniger rasch auf Gelatine- und Eiweißpapier bleichen. Die Erkundung der Wirkungen dieser Stoffe auch auf anorganische Farbstoffe ist von hohem Werte für die Beurteilung der praktischen Anwendbarkeit. Endlich sind einige Beispiele von beschleunigendem Einfluß der Lichtwirkung bei Gemischen organischer Farbstoffe bekannt. So bleicht nach Geiger ein Gemisch von Fuchsin und Chrysanilin rascher aus als beide Farbstoffe allein (Farbensensibilisation O. Gros). Derartige Verhältnisse können auch bei Gemengen von anorganischen Farbstoffen auftreten und eine der Ursachen der Erscheinungen der „unverträglichen Farbenmischungen“ bilden.

Es handelt sich also um folgende Fragen: 1. Welchen Gruppen der zurzeit bekannten Lichtreaktionen gehören die an anorganischen Farbstoffen beobachteten Veränderungen durch Licht an? 2. Welche anorganische oder organische Zusätze beschleunigen oder verzögern sie? Im allgemeinen werden diejenigen anorganischen Farbstoffe lichtecht sein, die bei Gegenwart von Sauerstoff und Wasser weder oxydiert noch reduziert werden können und keinen photophysikalischen Veränderungen unterworfen sind. Diese Fragen werden bei den folgenden Farbstoffen unter den Rubriken „Lichtechtheit“ und „Verträglichkeit in Mischung“ behandelt werden, soweit es zurzeit möglich ist.

Prüfung der Farbstoffe auf Lichtechtheit.

Diese kann nur bei Berücksichtigung aller theoretischen und der in der Praxis maßgebenden Faktoren sichere Resultate ergeben. Es bestehen gegenwärtig über die zweckmäßigste Ausführung der Versuche keinerlei Festsetzungen. Daher die teilweise sehr auseinandergehenden Resultate. Der Grad der Lichtwirkung auf Farbstoffe ist abhängig: 1. von der Stärke und Konstanz der natürlichen Lichtquelle (direktes oder zerstreutes Sonnenlicht); der Bewölkung, der Tages- und Jahreszeit und geographischen Lage des Versuchsortes; künstliche Lichtarten (Bogenlicht, Uviollicht); 2. dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft und der Proben; 3. der Temperatur; 4. der An- oder Abwesenheit schädlicher Gase wie schweflige Säure usw.; 5. der Tonstärke des Farbstoffes (Verdünnungsgrad); 6. von der Beschaffenheit der verwendeten verdünnenden weißen Farbstoffe; 7. von der Art und Menge der Bindemittel; 8. bedingungsweise von der Beschaffenheit des Malgrundes; 9. von der Art der Aussetzung der Proben; unter oder ohne Glasbedeckung.

ad 1. Bezüglich der Unterschiede in der Intensität des direkten und zerstreuten Sonnenlichtes liegt eine Beobachtungsreihe von Abney und Russel vor, wonach neunmonatiche Belichtung im direkten Sonnenlichte etwa einer solchen von 400 Jahren im zerstreuten Tageslichte von Galerien entsprechen soll. Aus dieser Angabe kann nicht geschlossen werden, daß alle Farbstoffe, die im direkten Sonnenlichte unter gleichen Versuchsbedingungen 9 Monate standhielten, in den so mannigfachen Anwendungen in der Malerei 400 Jahre im zerstreuten Lichte halten müßten, da die Einflüsse der wechselnden Luftfeuchtigkeit, der verschiedenen Bindemittel, fremder Stoffe usw., die während eines 400 Jahre langen Zeitraumes auftreten können, außer Betracht gelassen sind. Ähnliche Anschauungen vertritt Church und weist u. a. auf den beschleunigenden Einfluß der Temperaturerhöhung hin. (Vgl. Church-Ostwald, Farben und Malerei, München 1908, S. 355 Fußnote.)

Nachdem ein großer Teil der Farbstoffe in ihrer praktischen Verwendung nicht durch volles Sonnenlicht getroffen wird, die Belichtungsversuche aber wegen Zeitersparnis meist in dieser Weise angestellt werden, wäre allerdings die Auffindung möglichst genauer Beziehungen zwischen beiden Belichtungsarten im Interesse richtiger Beurteilung der Güte der Farbstoffe gelegen. Die Größe der Intensitätsunterschiede des Sonnenlichtes in den verschiedenen Jahreszeiten und Zonen ist noch nicht festgestellt und wird sich kaum exakt ermitteln lassen. Doch scheinen, wie aus Versuchen hervorgeht, die Unterschiede zwischen den Wirkungen der vollen Sonnenbestrahlung und jener bei wechselnder Bewölkung innerhalb der Frühlings-, Sommer-, Herbst- und selbst Wintermonate nicht so groß zu sein, als angenommen wird. (Vgl. den Abschnitt Aktinometrie S. 468 und über den Einfluß der Luftfeuchtigkeit S. 463). Immerhin ergibt sich hieraus die Notwendigkeit der Anstellung größerer Versuchsreihen zur gleichen Zeit.

ad 2. Wie Versuche ergeben haben, ist der Unterschied der Lichtwirkung bei Farbstoffen, die einer Oxydations- oder Reduktionswirkung unterliegen können, in hohem Grade abhängig von dem Feuchtigkeitsgehalte der Probe und der Luft. Es ist daher erklärlich, daß Ölaufstriche im allgemeinen länger standhalten als solche der gleichen Farbstoffe mit wäßrigen Bindemitteln. An Regentagen, besonders solchen mit wechselnder Bewölkung, kann die Lichtwirkung weit stärker sein als an trockenen klaren Tagen. (Vgl. die gleichen neuesten Beobachtungen hierüber von Gebhardt, Chem.-Ztg. 34, 533; 1910.) Für exakte wissenschaftliche Versuche ist nach Gebhardt das Bogenlicht anzuwenden. Doch erfordert diese Methode in Rücksicht auf die Praxis Reduktion der Resultate auf Sonnenbeleuchtung, wofür zurzeit die erforderlichen genauen Daten für alle möglichen Fälle fehlen.

ad 3. Auf den Einfluß der Temperatur auf den Grad der Lichtwirkung bei demselben Stoff weist u. a. Church l. c. hin. Auch hier fehlen genaue Daten.

ad 4. Belichtungsversuche, die in chemischen Laboratorien und in der Nähe großer Fabriken ausgeführt werden, ergeben infolge der Anwesenheit von schwefliger Säure für eine Reihe von Farbstoffen andere Resultate als die in reiner Luft angestellten. Sie sind daher im allgemeinen ähnlich wie die im vollen Sonnenlichte unternommenen Versuche als forcierte zu betrachten. (Vgl. dagegen K. Gebhardt, Zeitschr. f. angewandte Chem. 22, 2484; 1909.)

ad 5. Die Abhängigkeit der Lichtechtheit ein und desselben Farbstoffes von dem Grade seiner Verdünnung im flächenweisen Auftrag ist bekannt. Die Lichtwirkung auf farbige Flächen ist hauptsächlich Oberflächenwirkung. Je weniger Farbstoff sich in den tieferen durch das Licht schwerer erreichbaren Schichten befindet, desto stärker erscheint die Ausbleichung. Bei Lasurfarben kommt sie stärker zur Geltung als bei Deckfarben. Es können also auch bei relativ lichtechten Farbstoffen die hellsten Töne eines Aquarellaufstriches längst verschwunden sein, während die tiefsten kaum oder gar nicht verändert sind. Es genügt daher nicht, einen Farbstoff nur im Vollton zu belichten. Auch die Anwendung in der Dekorations- und Kunstmalerei, im Dreifarbendruck usw. erfordert die Belichtung von Mitteltönen und starken Aufhellungen. (Valenta.)

ad 6. In der Einleitung zu diesem Kapitel wurde erwähnt, daß die bei der Stellung und Verdünnung der Malerfarbstoffe usw. verwendeten Zusätze an weißen Farbstoffen, abgesehen von dem durch sie bewirkten Verdünnungsgrad, nicht immer ohne direkten Einfluß auf die Lichtechtheit des betreffenden Farbstoffes sind, sondern als Beschleuniger des Ausbleichens wirken können. Neueste Versuche von A. Eibner ergaben, daß die Lichtechtheit einer großen Reihe nicht nur organischer, sondern auch anorganischer Farbstoffe in hellen Mischungen mit Zinkweiß besonders als Aquarell-, weniger als Leim- oder Ölfarben in sehr beträchtlichem, manchmal sogar ganz außerordentlichem Grade herabgesetzt wird, während andere weiße Farbstoffe diese Wirkung innerhalb der-

selben Zeit nicht nur oder nur in sehr geringem Grade äußern. (Vgl. Pariserblau.)

Die Ursachen dieser Erscheinung sind noch nicht völlig aufgeklärt. Da sie besonders für die Kunstmalerei von einschneidender Bedeutung ist, werden die bis jetzt beobachteten Tatsachen im Artikel Zinkweiß näher erörtert und Einzelheiten bei denjenigen bunten anorganischen Farbstoffen unter der Rubrik: Verträglichkeit in Mischung angeführt, die durch Zinkweiß im Lichte verändert werden.

ad 7. Es ist längst bekannt, daß die Lichtechtheit der meisten Textilfarbstoffe im Zusammenhang mit der Faser steht, auf der sie gefärbt sind, ferner, daß die Haltbarkeit der verlackten Farbstoffe abhängig von der verwendeten Metallbase ist (vgl. Kalkgrüne S. 579), und endlich daß gewisse Appreturen von Einfluß auf die Lichtechtheit von Druckfarbstoffen sind. Man kann daher um so mehr erwarten, daß die einzelnen Bindemittel der Maler- und Druckfarben gewisse Einflüsse auf die empfindlicheren Farbstoffe ausüben, als sie in bezug auf die Abhaltung der Feuchtigkeit sehr verschieden wirken. Es ist daher anzunehmen, daß die Colloide, arabisches Gummi, Dextrin, Leim, besonders in Verbindung mit Glycerin und Honig (vgl. Church-Ostwald, S. 236), schädlicher wirken als Eiweißstoffe, Casein usw., die durch Lichtwirkung in den unlöslichen, also Wasser nicht mehr stark absorbierenden Zustand übergehen, und besonders als fette Öle, falls diese nicht etwa durch Sauerstoffübertragung auf die Farbstoffe zerstörend wirken. Über die Unterschiede im Einfluß der erstgenannten Bindemittelgruppe auf Farbstoffe fehlen exakte Beobachtungen zurzeit ganz; doch sind augenscheinlich solche vorhanden. Bei Belichtungsversuchen wird man daher Art und Menge der Bindemittel variieren und bei ein und derselben Versuchsreihe gleiche Mengen Bindemittel anwenden. (Über den Einfluß der Ölbindemittel siehe unter „Ölechtheit".)

ad 8. Es bedarf kaum der Erwähnung, daß bei Belichtungsversuchen mit Aquarellfarben usw. Papiere, die Holzschliff enthalten, wegen der Gefahr des Vergilbens nicht verwendet werden dürfen. Am besten benutzt man baumwollfreies Handleinenpapier. (Whatman, Zanders usw.) Außerdem berichtete Eder, daß Holzpapiere das Bleichen von Farbstoffen beschleunigen.

ad 9. Über den Einfluß der Glasbedeckung der Belichtungsproben liegen einige Beobachtungen von Hartley und Church vor, wonach Tafelglas die Wirkung verstärkt, und zwar nicht deshalb, weil es schwach grüne Färbung besitzt und ultraviolette Strahlen abhält, sondern trotzdem, da in dem Raum zwischen den Glasplatten Feuchtigkeit kondensiert wird. (Church-Ostwald, Farben und Malerei, S. 346.) A. Eibner ermittelte, daß die Glasbedeckung der Belichtungsproben bei der überwiegenden Zahl der organischen, aber auch den meisten unter Ziff. 6 genannten Farbstoffe, wenn sie unausgemischt verwendet werden, die Bleichung nicht auffallend beschleunigt; daß dagegen Ausmischungen auch der besten anorganischen und organischen Farbstoffe mit Zinkweiß und wenig arab. Gummi als Bindemittel unter Glas ganz außer-

ordentlich rasch ausbleichen, während dieselben Aufstriche ohne Glas belichtet sehr viel länger standhalten. Ausnahmen bilden, soweit bis jetzt bekannt ist, Lithopon und die Pariserblaue, welche unter Glas weniger leiden als ohne Glasbedeckung. Eine völlig ausreichende Erklärung dieser lichtkatalytischen Wirkung des Zinkoxyds fehlt zurzeit.

Anordnung der Belichtungsversuche. Als Hauptregel muß hier gelten, die Versuche den in Betracht kommenden Verwendungsarten der Farbstoffe möglichst anzupassen. Hieraus ergibt sich dann die Entscheidung, in welchen Techniken ein geprüfter Farbstoff angewendet werden kann. Gegen diese Vorbedingung wird gegenwärtig teils infolge mangelnder Kenntnis aller bekannten Umstände, teils infolge unzureichender Erforschung aller hier in Frage kommenden Faktoren noch vielfach gefehlt, Es ergeben sich etwa folgende Regeln:

1. Jeder Farbstoff muß sowohl im Vollton (dickem Auftrage) als in womöglich gemessenen mittleren und starken Abschwächungen (dünnen Aufträgen) geprüft werden.

2. Es sind Ausmischungen der zu untersuchenden Farbstoffe mit den in den verschiedenen Techniken zumeist verwendeten weißen Verdünnungsmitteln, Bleiweiß, Zinkweiß, Lithopon, Kreide, Spat, von bestimmten Farbstoffgehalten gleichzeitig zu belichten.

3. Alle Belichtungsversuche neuer Farbstoffe sind nach Typ vorzunehmen, d. h. bei gleichzeitiger und gleichartiger Belichtung eines oder mehrerer Farbstoffe ähnlichen Tones und bekannter Eigenschaften.

4. Es ist auf die Unterschiede im Färbevermögen der einzelnen Farbstoffe Rücksicht zu nehmen, da nur Aufstriche bzw. Ausmischungen mit Weiß von gleicher Tonstärke direkt auf Lichtechtheit verglichen werden können. Bei Farbstoffen mit gleichem Färbevermögen sind die Ausmischungen von gleichem Prozentgehalt an Farbstoff gleichstark im Ton. Bei solchen mit verschiedenem Färbevermögen ist die Gleichheit der Tonstärke durch Variation der Mengenverhältnisse von buntem Farbstoff und Weiß zu erreichen.

5. Da, wie erwähnt, eine Anzahl von Farbstoffen in den verschiedenen Bindemitteln sehr verschiedene Lichtechtheiten aufweisen, so sind zu belichten: a) Aufstriche mit weißem arab. Gummi mit und ohne Glycerinzusatz; b) solche mit Leim; c) mit Casein als Bindemittel; d) Aufstriche in Leinöl oder Öldrucke; e) mit hellem Copalbilderlack; f) mit Mastix- oder Dammarlack. Die wäßrigen Bindemittel sind in steigenden Mengen anzuwenden.

In Rücksicht auf den schädlichen Einfluß der Feuchtigkeit stellt die Belichtung der Farbstoffe für sich und ohne verdünnendes Weiß im Aufstrich mit wenig arab. Gummi eine scharfe Probe, jene in Öllack- und Harzlackaufstrichen im allgemeinen die gelindeste Prüfungsart dar. (Ausnahmen siehe unter „Ölechtheit“.) Dagegen ist die Belichtung eines Farbstoffes in hellen Ausmischungen mit Zinkweiß und wenig arab. Gummi unter Glas, soweit bis jetzt bekannt, die schärfste praktische Probe auf Lichtechtheit, der ein Farbstoff unterworfen werden kann. Ihre Bedeutung darf jedoch nicht übertrieben werden. Sie besteht

größtenteils nur für die Zinkweiß als Wasserfarbe verwendenden Maltechniken; so die moderne Aquarell- und Gouachemalerei. Für Prüfung von Farbstoffen in der Pastellmalerei belichtet man helle Ausmischungen der Farbstoffe mit Kreide ohne Bindemittel und zwischen an den Rändern verklebten Glasplatten eingeschlossen. Diese Methode empfiehlt sich überhaupt für orientierende und genaue Versuche, da hierbei der Einfluß der Bindemittel ausgeschlossen ist: oder man bestreicht Aquarellpapier mit den Pastellstiften und belichtet unter Glas.

6. Alle vorstehend erwähnten für die Prüfung eines Farbstoffes mit seinem Typ notwendigen Reihen von Versuchstafeln sind gleichzeitig zu belichten, um den Fehler der ungleichartigen Lichtwirkung zu beseitigen. Die auf S. 463, Ziff. 6 mitgeteilten Beobachtungen gestatten bei Farbstoffen, deren Lichtechtheit im Vollton im Wasserfarbenaufstrich bekannt ist, durch Belichtung von Tonabschwächungen und von Ausmischungen mit Zinkweiß ein abgekürztes Verfahren anzuwenden. Auch bei diesem müssen alle Abschwächungsgrade ziffernmäßig festgestellt sein und muß gegen Typen belichtet werden. Für die Prüfung von Buntdruckfarben bedient sich E. Valenta in Kupferdruck hergestellter Tafeln, die gemessene Abschwächungen im Verhältnis 100 : 80 : 50 : 10 zeigen. (Chem.-Ztg. 30, 901; 1906 und 33, 1165; 1909.)

Die Ausführung der Belichtungsversuche erfolgt jetzt gewöhnlich durch Abdeckung der oberen Hälfte der Farbtafeln mit schwarzem Karton. Bei eintönigen Aufstrichen kann auf diese Weise auf ein und derselben Tafel nur das Endresultat des Versuches zur Anschauung gebracht werden. Nach E. Täuber (Vergleichende Prüfung verschiedener Pigmentfarben auf ihre Brauchbarkeit in der Malerei usw., Farbenzeitung 15, 1330, 1382; 1910) deckt man, um das stufenweise Ausbleichen zu zeigen, zunächst nur $^1/_3$ der Belichtungstafeln zu; nach einer bestimmten Zeit das zweite Drittel und erhält so zwei mit den Belichtungszeiten korrespondierende Abstufungen der Ausbleichung neben dem ursprünglichen Ton. Man kann nach diesem Prinzipe auch weit mehr Stufen zeigen. Zur Feststellung des Einflusses der Glasbedeckung auf die Ausbleichung schließt man die mit dem lichtundurchlässigen Karton versehene Tafel mittels federnder Klammern zur Hälfte zwischen Glasplatten ein.

Um den beschleunigenden Einfluß der zwischen Glasplatten befindlichen Feuchtigkeit auf die Veränderung der Farbproben im Lichte zu beseitigen, belichtet sie Church in offenen Glasröhren, die oben lose bedeckt sind und den Luftdurchzug gestatten, gleichzeitig aber Beschmutzung der Proben verhindern.

Zur Messung des Einflusses der Luftfeuchtigkeit auf den Grad des Ausbleichens sind Parallelversuche mit Proben in trockener Luft anzustellen. (Verschlossene mit Chlorcalcium beschickte Glasröhren.) In Fällen, wo die Einwirkung von Sauerstoff und Wasser als nicht vorhanden vermutet wird, ist der Kontroll-Versuch im Vakuum anzustellen.

Darstellung der Versuchsergebnisse. Auch nach dieser Richtung bestehen noch keine Vereinbarungen. Die besonders bei Teerfarbstoffen noch übliche Darstellung der Lichtechtheiten mittels Zahlen oder Noten ist zwar aus den zeitlichen Unterschieden in den Lichtechtheiten dieser Farbstoffe entnommen, ergibt aber keine objektive Beurteilung, da die betr. Angaben wie „sehr gut — wenig lichtecht" weder auf Belichtungszeit noch auf bestimmte Tonstärken bezogen sind. Auch fehlt hier das Prinzip der Angabe nach Typ vollständig. Die Einführung des Zeitbegriffes, die Darstellung der Resultate von Belichtungsversuchen durch Zahlenwerte sowie nach Typ ist auch deshalb unerläßlich, weil diese allein der Praxis entsprechen. Der Käufer wünscht zu wissen, wie sich ein Farbstoff im Vollton bzw. in Abschwächungen gegenüber einem anderen von bekannter Dauer der Echtheit (Typ) verhält. Diesem Verlangen kommt zurzeit die Methode von Valenta l. c. am nächsten. Sie ist für die Prüfung von Druckfarbstoffen ausgearbeitet. Hiernach ist die Echtheit von Alizarinhochrotlack bei 48-bzw. 56tägiger Belichtung im zerstreuten Tageslichte die Normal- oder Standardlichtechtheit für organische Farbstoffe. Sie wird = 1000 gesetzt. Die Echtheiten der zu prüfenden Farbstoffe werden dann in einem Bruchteil oder Vielfachen dieser Einheit angegeben. Außerdem sind die gegenwärtigen Angaben über die Grade der durch die Belichtung aufgetreten Veränderungen unzulänglich — die Intensitätsminderung des Farbtones durch Ausbleichen wird zurzeit, soweit bekannt, nur von Church und Valenta (l. c.) gemessen. Bestimmungen der Veränderungen des Sättigungsgrades des ursprünglichen Farbtones finden gegenwärtig noch selten statt.

Allerdings ist es verständlich, daß man wegen der erwähnten vielen zurzeit die Genauigkeit der Angaben noch hindernden Umstände bei der Ausgabe neuer Farbstoffe, deren sämtliche künftigen Verwendungsarten noch nicht bekannt sein können, allzu bestimmte Angaben über ihre Lichtechtheit vermeidet, um Reklamationen zu entgehen. Dieser im jetzigen Zeitpunkte der Unsicherheit in der Qualitätsbestimmung der Farbstoffe begreifliche Standpunkt der produzierenden Technik hindert indes nicht, schon jetzt die Grundlagen einer künftigen Methode der Bestimmung der Lichtechtheit von Farbstoffen festzulegen.

Die Bestimmung der durch Belichtung hervorgerufenen Nuancenveränderungen ist besonders bei anorganischen Farbstoffen von Bedeutung. Zur Messung dieser Veränderungen, sowie der Ausbleichung gibt es gegenwärtig neben den älteren Kolorimetern eine Reihe von anderen Hilfsmitteln. So die Farbentafel von Radde, das verbesserte Tintometer von Lovibond, dessen sich Church zur Bestimmung der Intensitätsabnahme der Farbstoffe durch Belichtung bedient. Dann den Farbenanalysator von Kallab, den Farbenkreisel von Besson und Thurneyssen, das Schistoskop von Brücke und das Chromoskop von Arons; s. S. 481.

Die Intensitätsabnahme durch Ausbleichung mißt Valenta mittels des Kolorimeters von Wolff, das an Stelle der gewöhnlichen Optik

ein Lummer-Brodhunsches Prisma trägt. Vgl. Pharmazeut. Zeitschr 1879, 587 und Krüß, Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse, Hamburg und Leipzig 1909, S. 11 und 18.

Die Messung geschieht in folgender Weise: Unter das linke mit Wasser gefüllte Rohr des Kolorimeters wird bei horizontal gestelltem Spiegel auf diesen die unbelichtete Hälfte des Farbstoffaufdruckes gelegt; unter das rechte Rohr kommt ein Stück weißes Kupferdruckpapier. Dann wird das rechte Rohr mit einer Farbstofflösung gefüllt, deren Ton genau mit dem der zu prüfenden Druckfarbe übereinstimmt, und durch Ablassen bzw. Zufügen von entsprechend konzentrierter Farbstofflösung auf gleiche Intensität und Färbung des ganzen Gesichtsfeldes eingestellt. Schließlich wird, wenn nötig, mit Wasser bis zum Teilstrich 100 aufgefüllt, an Stelle der unbelichteten Farbschicht die belichtete Hälfte des Aufdruckes unter das linke Kolorimeterrohr gebracht und solange Flüssigkeit aus dem rechten Rohre abfließen gelassen, bis abermals im ganzen Gesichtsfelde völlige Gleichheit der Färbungsintensität herrscht. Die Anzahl der Teilstriche, welche der abgelassenen Flüssigkeit entspricht, gibt den Verlust an Farbstoff, der durch die Belichtung eintrat, direkt in Prozenten an. (Chem.-Zzg. 30, 901; 1906.)

Aktinometrie ist die indirekte Messung derjenigen Zustandsveränderungen, welche die einzelnen farbigen Strahlen des Sonnenlichtes und anderer Lichtarten durch Absorption an Stoffen erleiden mittels der Veränderungen, die sie an den belichteten Stoffen hervorbringen. Man nennt solche Strahlen nach Wollaston aktinische Strahlen. Zur aktinometrischen Bestimmung sind hauptsächlich die elektrochemischen und rein chemischen Wirkungen der absorbierten Strahlen von Bedeutung. Becquerel konstruierte 1841 das erste elektrochemische Aktinometer unter Benutzung der Beobachtung, daß zwischen Platin-, Gold- oder Silberplatten, die in einer sauren oder alkalischen Flüssigkeit stehen und leitend miteinander in Verbindung stehen, ein Strom entsteht, sobald die eine der Platten belichtet wird. Verstärkte Wirkung erzielte Becquerel, wenn die Silberplatten chloriert, bromiert oder jodiert waren. Er versuchte auf diese Weise schon Messungen der Lichtstärken verschiedener Lichtquellen auszuführen. Diese Versuche wurden von Egoroff fortgesetzt, der fand, daß bei einer bestimmten Anordnung des Photometers das direkte Licht der November-Mittagssonne die elektromotorische Kraft von $^1/_{15}$ Daniell hervorbrachte, während eine Petroleumlampe nur 0,004 Daniell lieferte. Über die weitere Ausbildung dieser Methode durch Jam. Moser, Abney u. a. s. Eders Jahrbuch der Phot. 1888, 296; 1889, 147 und Eders Photochemie, III. Aufl., S. 432 ff. Es sind hier die Anfänge einer für koloristische Zwecke dienlichen Photometrie gegeben.

Auf rein chemischem Wege versuchte Smith im Jahre 1880 die Messung des Aktinismus des Sonnenlichtes selbst durchzuführen, indem er 1—2 proz. mit verd. Salpetersäure oder Schwefelsäure versetzte Jodkaliumlösung belichtete. Sie schied dabei Jod aus, das mit Thiosulfat gemessen wurde. Die Wirkung war bei hellem Sonnenlichte stärker als

bei schlechtem Wetter, doch ist besonders die mit Salpetersäure versetzte JK-Lösung im Dunkeln nicht haltbar. Diese Methode erlaubt also keine genauen Messungen.

Ebenfalls auf chemischen Vorgängen beruht die Anwendung der Ederschen Aktinometerflüssigkeit, eines Gemisches von Lösungen von Quecksilberchlorid und Ammoniumoxylat, das im Lichte Calomel abscheidet. Vgl. Roloff, Zeitschr. f. phys. Chem. **13**, 330.

Abweichend von den chemischen Aktinometern beruht die Wirkung eines von Bellani konstruierten und von Descroix, Besson und Thurneyssen und zuletzt von Dosne verbesserten Aktinometers auf der Umwandlung der auf einen belichteten farbigen Stoff wirkenden und von ihm absorbierten Sonnenstrahlen in Wärme (Verdampfungsaktinometer). (Vgl. M. P. Dosne, Etude sur la détermination de la solidité des couleurs à la lumière; Rev. génér. des mat. color., 14, 194; 1910.) Der ursprüngliche Apparat von Bellani bestand aus einer luftleeren mit Alkohol gefüllten Glaskugel, die in ein nach unten gezogenes graduiertes Rohr überging. Bedeckt man die Kugel mit einem gefärbten Tuche oder überzieht sie mit dem zu prüfenden Farbstoff und belichtet sie dann, so bringen die absorbierten Strahlen den Alkohol zum Verdampfen. Die in einer bestimmten Zeit in der graduierten Röhre angesammelte Alkoholmenge gibt ein Maß für die aktinische Wirkung der Sonnenstrahlen auf den belichteten Farbstoff. Um den Einfluß strahlender Wärme auszuschalten, umgab Descroix die Glaskugel mit einer luftleeren Glashülle. Besson und Thurneyssen vervollständigten den Apparat in der Weise, daß sie an Stelle der Messung des Volumens des destillierten Alkohols die Aktinität durch die Anzahl der Tropfen maßen, die der in der einen Kugel des neuen Apparates verdampfte Äther nach der Kondensation von einer zweiten Kugel herabfallen ließ. Die Zählung der Tropfen geschieht nach Dosne auf elektrographischem Wege, indem jeder Tropfen einen Stromkreis schließt, der den Registrierapparat in Tätigkeit setzt. Die Zahl der in einer bestimmten Zeit mittels dieses Aktinometers registrierten Stromschlüsse gibt ein absolutes Maß für die Bleichwirkung des Sonnenlichtes auf den betr. Farbstoff. Der Grad der Bleichung und der event. Nuanceveränderung wird mit dem später zu beschreibenden Farbenkreisel von Besson und Thurneyssen gemessen. (Vgl. S. 481.)

Luftechtheit bedeutet im allgemeinen Beständigkeit im Freien. Es fallen hierunter die Begriffe Lichtechtheit, Wasserechtheit bzw. Beständigkeit gegen Feuchtigkeit, Kohlensäure und sonstige zeitweilig in der Luft vorhandene Gase, Schweflige Säure, Ammoniak, Schwefelammon usw. Da es sich im Freien meist, wenn auch nicht ausschließlich, um Kalkfarben handelt, so ist der Begriff Luftechtheit in diesem Sinne eine Erweiterung des Begriffes Kalkechtheit. In weiterer Bedeutung auch für Ölfarben usw. geltend, versteht man unter Luftechtheit die relative Beständigkeit von Farbstoffen und Anstrichen gegenüber den zunächst physikalisch wirkenden Einflüssen der Feuchtigkeits- und Temperatur-

schwankungen, die sich im Auftreten von Rissen und Sprüngen geltend machen, sowie gegenüber der scheuernden Wirkung des Regens, Staubes usw.

Zum Begriff Kalkechtheit sind folgende Erläuterungen zu geben. Ein Farbstoff, der im Kalke steht, d. h. mit frisch gelöschtem Kalk bei gewöhnlicher Temperatur gemischt weder die Nuance ändert noch im Kalkwasser löslich ist, ist zwar kalkecht, muß aber deshalb noch nicht eine brauchbare Kalkfarbe sein, d. h. ein Farbstoff, der in der Kalktüncherei, der Fresko- und Mineralmalerei für Innen- und Außenarbeiten verwendet werden kann. Solche Farbstoffe müssen außerdem nach dem Abbinden auch luft- und wetterfest im oben erläuterten Sinne sein. So ist z. B. Krapplack zwar kalkecht, aber keine Kalkfarbe. Das gleiche gilt für eine große Anzahl anderer organischer Farbstoffe und für solche anorganische, die zwar kalkecht, aber nicht licht- oder luftbeständig sind, wie Zinnober, mehrere helle Sorten von Cadmiumgelb usw.

Kalkfarbstoffe sind: Kreide, Ton, Spat, die Gelb- oder Rotocker, Umbra, Grünerden, Graphit. Von den künstlichen Mineralfarben: Zinkweiß, Neapelgelb, die roten Eisenoxyd-Farbstoffe, Kobaltblaue, Cölinblau, Ultramarine (bedingt), Chromoxydgrün, deckend und lasierend, die Kobaltgrüne, die Permanentgrüne und die künstlichen Schwarzpigmente.

Kalkunechte anorganische Farbstoffe sind: Bleiweiß, die Chromgelbe und Chromorange (die Chromrote sind keine Kalkfarben, da sie meist nicht genügend lichtecht sind); Chromgrüne, grüne Zinnober, die roten Zinnober, Mennige, Scharlachrot (HgJ), die Pariserblaue, Kobaltviolette.

Es ist ferner zu erwähnen, daß die Kalkechtheit einiger Farben von der Beschaffenheit des verwendeten Kalkes abhängt. Kieselsäurereiche Kalke verbinden sich u. a. mit Ultramarinen zu ungefärbten oder mißfarbigen Verbindungen. Die Definition für Kalkechtheit gilt also streng genommen nur für kieselsäurefreien Kalk (A. W. Keim). (Über die Kalkechtheit der Kalkgrüne usw. s. u. Grünerden.)

Der Begriff Säureechtheit bezieht sich, wie schon angedeutet, in erster Linie auf die Widerstandsfähigkeit der Farbstoffe gegen zeitweilig in der Atmosphäre enthaltene gasförmige Säuren, wie schweflige Säure, die besonders in Städten viel zum Verfall der Malereien auf Kalk im Freien beiträgt. Hier kommen in erster Linie die Ultramarine in Betracht, die jetzt oft sehr bald durch Zersetzung unscheinbar grau werden. Die schweflige Säure greift aber auch das Bindemittel der Kalkmalereien unter Verwandlung in Gips an und leitet dadurch in Verbindung mit der Feuchtigkeit den Zerfall von Freskogemälden usw. in Städten ein. Hierher gehört auch die oft erwähnte Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf bleihaltige Farbstoffe, der jedoch größere Bedeutung nicht zukommt, da es vielmehr meist das durch Zersetzung eiweißhaltiger Stoffe entstehende Schwefelammon und einige organische Schwefelverbindungen sind, die genannte Wirkung ausüben. (Näheres siehe u. Bleiweiß.) Ölfarben können säureunecht sein, indem die im Bindemittel enthaltenen

freien Fettsäuren die Farbstoffe unter Bildung von Seifen angreifen. So entstehen u. a. Blei-, Zink-, Kupferseifen, deren Wirkung verschieden sein kann. Man schreibt der Ölverseifung beim Bleiweiß eine günstige Wirkung auf die Haltbarkeit der Anstriche zu, da diese gegen Atmosphärilien relativ beständig sind, während die Zinkseifen infolge ihres stärkeren Zerfalles durch Hydrolyse die Haltbarkeit des Ölzinkweiß im Freien beeinträchtigen. Die Bildung von Harzseifen scheint in beiden Fällen ungünstig zu wirken, da diese der Hydrolyse weit mehr unterliegen als Ölseifen; doch fehlt hierüber zurzeit ausreichendes Versuchsmaterial. Bekannt ist ferner, daß viele Kupferfarbstoffe wie Grünspane und besonders die künstlichen Bergblaue im Ölbindemittel durch Seifenbildung vergrünen. Diese sind also im eigentlichen Sinne säureunecht und werden daher in Öl fast nicht mehr verwendet (Vgl. u. Ölechtheit.)

Verträglichkeit von anorganischen Farbstoffen in Mischung miteinander.

Dieses Gebiet ermangelt zurzeit mit Ausnahme der Ermittelung der Kalkunechtheit von Farbstoffen fast vollständig der analytischen Bearbeitung, da es bisher meist nur von Malern und Fabrikanten, wenn auch schon im Mittelalter, behandelt wurde. So kennt der Kunstschriftsteller de Mayerne (1620) die Unverträglichkeit von Grünspan und Auripigment. In neuester Zeit haben einige Künstlerfarbenfabriken wie die Firma Schmincke & Co. in Düsseldorf empirische Feststellungen über die Verträglichkeit von Malerfarbstoffen gemacht. Nach Untersuchungen von A. Eibner (Malmaterialienkunde, Berlin 1909, S. 176) scheint dieses Arbeitsgebiet in kurzem einen größeren Umfang anzunehmen, als man bisher annehmen konnte, da es sich nun nicht mehr um die Frage der Verträglichkeit der bunten anorganischen Farbstoffe untereinander, sondern auch um jene des Zinkweiß mit diesen und den organischen Farbstoffen handelt. Es ist ferner zu ermitteln, ob die übrigen weißen Farbstoffe, wie vermutet wird, tatsächlich auf die bunten in dem Sinne unschädlich wirken, daß sie nicht Beschleuniger ihrer natürlichen Lichtunechtheit sind. Daß diese umfangreichen Aufgaben auch mit solchen Festsetzungen noch nicht beendet sein werden, erhellt aus Andeutungen aus der Technik, wonach den Englischroten eine ähnliche zerstörende Wirkung auf Farbstoffe zukommt wie dem Zinkweiß.

Nach rein chemischen Gesichtspunkten müßte man die Ursache der Unverträglichkeit zweier Farbstoffe in Mischung miteinander auf das Eintreten von Wechselzersetzung beider zurückführen. Ein typisches Beispiel hierfür bildet das Verhalten von Gemischen der Cadmiumgelbe mit Schweinfurtergrün oder anderen Giftgrünen und sonstigen kupferhaltigen Farbstoffen. Diese Wechselzersetzungen erfolgen bei gewöhnlicher Temperatur besonders bei Gegenwart von Öl in sehr kurzer Zeit durch die ganze Masse hindurch unter Bildung von Schwefelkupfer. Von diesen und anderen typischen Fällen sind jene zu unterscheiden, bei denen die Veränderung relativ lange ausbleibt, um dann

oberflächlich oder wenigstens nicht durch die ganze Masse des Gemenges hindurch aufzutreten. Hier handelt es sich vielfach nicht um Wechselzersetzung beider Farbstoffe, sondern um Veränderung eines derselben durch Lichtwirkung. Hierher gehört die viel erörterte Frage der Beständigkeit der Mischungen von Zinnober mit Bleiweiß. Es wurde hierbei vielfach Wechselumsetzung unter Bildung von Schwefelblei angenommen und nicht daran gedacht, daß der Zinnober am Lichte auch in Mischungen schwarz wird. Helle Chromgrüne verändern sich ebenfalls ohne Wechselzersetzung durch Vergrünen des Chromgelbanteils. Hierher gehört auch die viel umstrittene Frage der Beständigkeit der Mischungen von Ultramarinen mit Bleiweiß, bei welchen ebenfalls der Eintritt von Wechselumsetzung angenommen wurde. Es zeigte sich, daß in solchen Fällen eine Verunreinigung des einen Farbstoffes zu irriger Auffassung Anlaß geben kann. So verfärben sich Mischungen von Ultramarin mit bleizuckerhaltigem Bleiweiß beim Erwärmen mit Wasser allerdings leicht unter Verfärbung in Dunkelgraublau durch Bildung von Schwefelblei. Diese ist jedoch veranlaßt durch Einwirkung der aus dem Bleizucker abgespaltenen Essigsäure auf das Ultramarin. Mit reinem Bleiweiß zeigen Ultramarine, soweit bis jetzt bekannt, diese Veränderung nicht. In anderen Fällen handelt es sich wahrscheinlich überhaupt nicht um chemische Prozesse, sondern um physikalische Ursachen. So wird erwähnt, daß Mischungen von Pariserblau und Zinnober unverträglich sind, da sie in Öl nachdunkeln. Hier war innerhalb drei Jahren chemische Veränderung nicht nachweisbar. Das rasche Nachdunkeln dieser Gemenge erfolgt durch Entmischung infolge der großen Verschiedenheit der spezifischen Gewichte der beiden Farbstoffe. Das Pariserblau als der leichte Farbstoff bleibt länger suspendiert, daher die allmähliche Verdunkelung bis zum Trocknen des Anstriches.

Ausblicke für umfassendere Beurteilung dieses noch wenig bebauten Feldes und Anhaltspunkte zur Aufstellung von Untersuchungsmethoden gibt u. a. die oben erwähnte Tatsache, daß Zinkweiß die meisten organischen und sehr viele anorganische Farben im Lichte stark verändert. Es kann auch hier die Erwägung von Nutzen sein, daß physikalische Ursachen und Vorgänge wie verschiedene Korngröße, kolloidaler Zustand der Stoffe, ferner Okklusion von Gasen, Adsorption von Wasser, die Wassergehalte der Farbstoffe selbst, die kolloidalen Bindemittel sowie Katalyse mit oder ohne Lichtwirkung chemische Veränderungen in Gemischen von Farbstoffen einzuleiten imstande sind, die nicht im allgemeinen Sinne unter den Begriff chemische Wechselzersetzung fallen.

Ein forcierter Versuch zur Ermittelung der Unverträglichkeit von Mischungen solcher Farbstoffe, die chemischen Wechselumsetzungen unterliegen, ist das Erhitzen der Gemenge mit Wasser. Es wurde beobachtet, daß in allen solchen Fällen die betr. Reaktionen in wenigen Minuten eintreten, während, dann wenn die Farbstoffe nicht durch Austausch der Bestandteile aufeinander wirken, die Verfärbung des Gemisches ausbleibt. Zu den Dauerversuchen über Verträglichkeit werden

die Mischungen mit Wasser aufgeschlämmt und in verschlossenen Gläsern in einem hellen Raume aufbewahrt.

Bei der Prüfung auf Wasserechtheit handelt es sich sowohl um die Frage der Anwesenheit farbloser als gefärbter wasserlöslicher Anteile der Farbstoffe. Beispiele für ersteren Fall sind die bleizuckerhaltigen Bleiweiße und die gipshaltigen Englischrote usw. Diese Prüfung erfolgt nach bekannten Methoden. Bei jener auf gefärbte wasserlösliche Anteile wendet man gewöhnlich die in den Farbenfabriken übliche Auslaufprobe an, wobei die Substanz mit Wasser befeuchtet oder erhitzt und auf Filtrierpapier gegossen wird. Ist der auslaufende Rand gefärbt, so ist der Farbstoff wasserunecht.

In analoger Weise wird auf Spritechtheit geprüft.

Ölechtheit. Im engsten und physikalischen Sinne versteht man hierunter die Unlöslichkeit eines Farbstoffes in den Ölen, die in der Malerei verwendet werden, also den fetten Ölen Leinöl, Mohnöl usw., und den ätherischen Ölen, Terpentinöl, Rosmarin-, Lavendelöl, Spiköl, Copaivaöl usw. Man nahm früher an, daß nur organische Farbstoffe in diesen Ölen löslich sein könnten. Nach Untersuchungen von A. Eibner sind auch einige anorganische Farbstoffe merklich bis beträchtlich löslich in fetten Ölen, und zwar nicht im physikalischen Sinne wie eine Anzahl von Pigmentfarben der Teerfarbenindustrie, sondern im chemischen durch Seifenbildung mit den in den Ölen vorhandenen freien Fettsäuren. Hierher gehören die Ocker-, Umbrasorten und ganz besonders die Eisenoxydfarben wie Englischrot, Caput mortuum usw., die das Bindemittel bei längerem Lagern der Ölfarben stark gelbbraun bis braun färben. Enthalten die Eisenrote Kupfer, so sind die Ölextrakte dunkelgrünbraun gefärbt. In diesem Sinne sind auch die künstlichen Kupferfarben, besonders soweit sie Oxydhydrate bzw. Carbonate sind, ölunecht. Einige der blauen Kupferfarbstoffe vergrünen dabei sehr stark. Diese Erscheinung fällt richtiger unter den Begriff „Säureunechtheit“, da die freien Fettsäuren der Öle es sind, die sie verursachen. Wahrscheinlich rein physikalisch ist dagegen die Ölunechtheit der Pariserblaue und jene aller Erdfarben mit bituminösen Bestandteilen wie Kölner Umbra, Kasseler Braun und solcher Kohlefarben, die halbverkohlte Anteile enthalten. Der Typ für physikalische Ölunechtheit von natürlichen Farbstoffen ist der Asphalt, der im unbelichteten Zustande in fetten und ätherischen Ölen bis auf die Aschenbestandteile löslich ist und demnach nach dieser Richtung hin den Anforderungen an einen Malerfarbstoff am wenigsten entspricht. In einem Falle wurde Ölunechtheit bei Zinnober beobachtet, da das Bindemittel Quecksilber enthielt. Über Ölunechtheit von Bleiweiß und Zinkweiß s. u. Säureechtheit.

Früher galten die meisten Teerfarbstoffe als ölunecht. Von den neuesten nicht verlackten in der Anstrich- und Farbendrucktechnik verwendeten Teerfarbstoffen ist die größere Anzahl entweder ganz ölecht oder wenigstens nicht unechter als etwa Eisenoxydfarbstoffe.

Die Erkennung der ölunechten, blutenden oder durchschlagenden Farbstoffe geschieht auf zweierlei Art: 1. mittels der Auslauf-

probe, 2. durch die Überstrichprobe. Erstere wird ausgeführt, indem man den Farbstoff mit Leinöl, Terpentinöl usw. zunächst bei gewöhnlicher Temperatur einige Zeit schüttelt, dann auf Filtrierpapier gießt und die event. Färbung des auslaufenden Randes beobachtet. Da in der Anstrichpraxis Ölfarben im Sommer eine nicht unbeträchtliche Erwärmung erfahren können, wodurch die Eigenschaft des Blutens stärker hervortritt, erhitzt man die Proben außerdem ca. ½ Stunde im Wasserbade auf ca. 60° und macht dann nochmals die Auslaufprobe. Bei der Überstrichmethode wird der zu untersuchende Farbstoff in reinem Leinöl (nicht Firnis wegen der zu kurzen Trockenzeit) fett angerieben, auf nicht saugenden Ölgrund aufgestrichen und eben klebefrei (nicht harttrocken) trocknen gelassen. Dann wird weiße magere Ölfarbe in Tüpfeln, Streifen oder Bändern in verschiedener Dicke aufgebracht. Ist der Farbstoff ein ölunechter, blutender, so findet nach einiger Zeit Färbung der dünnen und später der dicken Überstriche statt. Nicht alle Farbstoffe, die bei der Auslaufprobe einen farbigen Rand liefern, bluten in Öl aufgestrichen in die Übermalung aus. Daher müssen beide Methoden kombiniert werden, um ein für die Praxis brauchbares Resultat zu erhalten.

Eine andere Art von Ölunechtheit von Farbstoffen mag hier erwähnt werden, um den Unterschied von der eben besprochenen Ölunechtheit im physikalischen Sinne (Öllöslichkeit) zu zeigen. Diese beruht auf dem außerordentlich raschen Verbleichen heller Ausmischungen nicht verlackter Teerfarbstoffe, und zwar, soweit bis jetzt bekannt, ausschließlich jener der Indigo- und Thioindigogruppe mit weißen Substraten. Zinkweiß, Bleiweiß, Spat usw. scheinen hierbei in gleichem Grade zu wirken bzw. das Ausbleichen nicht zu beeinflussen. Die Ursache dieses Verhaltens der indigoiden Farbstoffe gegen fette Öle ist naturgemäß eine chemische. Die Erscheinung ist nicht ausschließlich Lichtwirkung, da sie auch im Dunkeln eintritt. Nach A. Eibner und E. Täuber handelt es sich wahrscheinlich um eine in ihrem Verlaufe noch nicht bekannte Oxydationswirkung des im Trocknen befindlichen Öles auf die Farbstoffe. (Vgl. E. Täuber, Chem.-Ztg. **32**, 1032; 1908; **33**, 417; 1909; A. Eibner, Chem.-Ztg. **34**, 1126; 1910; **33**, 229, 243, 254; 1909.) Diese Ölunechtheit organischer Farbstoffe ist also mit jener der Kupferblaue wenigstens insoweit zu vergleichen, als beide chemische Wirkungen der trocknenden Öle auf die Farbstoffe sind.

Lackbeständigkeit: Die deutsche Farbenbuchkommission hat in Rücksicht auf die Praxis der Farbenfabrikation dem Begriffe Ölechtheit noch den Begriff Lackbeständigkeit hinzugefügt (S. 455) und versteht unter lackbeständigen Farbstoffen solche, welche in freie Harzsäuren irgendwelcher Art enthaltenden Lacken oder Firnissen weder eindicken noch ausbluten. Die in der Anstrichtechnik verwendeten Öllacke sind Lösungen von edlen oder unedlen Harzen in fetten Ölen und Ölfirnissen. Die betr. Harze sind zumeist saure. Außerdem finden sich in den Lacken und Firnissen freie Fettsäuren. Anorganische Farbstoffe basischer Natur können sich mit diesen freien sauren Bestandteilen

der Öllacke verbinden und so das Eindicken der angeriebenen Farben herbeiführen. Nach Meister sind es bei normalen Resinatfirnissen nicht die Harzbestandteile, welche das Verdicken der Blei- und Zinkölfarben herbeiführen, sondern die eintretende Ölverseifung. Über diese gegenwärtig die Technik stark beschäftigende Frage vgl. H. Wolff, Farbenzeitung 16, 120; 1910 und Meister, ebenda S. 711. Die in der Definition der Lackbeständigkeit enthaltene Forderung des Nichtausblutens betrifft hauptsächlich die organischen Farbstoffe und wurde schon besprochen.

V. Physikalische Methoden der Prüfung von Farbstoffen.

Im Handel und in der Anwendung der Farbstoffe spielt, wie schon angedeutet, die Beurteilung ihrer optischen Qualitäten die erste Rolle. Die „Nuance", der „Ton", die „Brillanz" war und blieb seit den ältesten Zeiten und bis heute das erste, wenn auch nicht einzige, aber leider meist ausschlaggebende Beurteilungsmoment der Qualität von Farbstoffen. Daher ist die optische Analyse hier fast ebenso wichtig als die chemische. In Fällen, wo es sich um die Feststellung von Nuancenunterschieden handelt, ist sie unerläßlich.

Farbton, Sättigung, Intensität (Helligkeit). Die chromatische Beurteilung der farbigen Erscheinungen an Farbstoffen liegt in drei Elementen:

1. Dem Farbton, ausgedrückt durch die Wellenlängen der vom Farbstoff reflektierten einfarbigen Strahlengattungen. 2. Der Sättigung, d. h. dem Grade der Einheitlichkeit der reflektierten einfarbigen Lichtwellen. Farbige Erscheinungen, die nur durch Strahlen einer Wellenlänge hervorgerufen sind, bezeichnet man als gesättigte; vulgär als reintonige; in der Farbenlehre als Grund- oder Primärfarben; Farben erster Ordnung. Solche, welche sich aus zwei benachbarten Strahlengebieten zusammensetzen, nennt man Farben zweiter Ordnung; solche mit drei chromatischen Elementen Farben dritter Ordnung. Wissenschaftlich nennt man die Farben zweiter und dritter Ordnung „ungesättigte" Farbenerscheinungen; im vulgären Sprachgebrauch bezeichnet man sie als nuanciert oder stichig bzw. gemischt. 3. Der Intensität, Brillanz oder Helligkeit. Diese Eigenschaften sind abhängig von der Amplitude der betr. Lichtwellen. Unter Helligkeit im vulgären Sinne versteht man die relative Menge von Weiß bei aufgehellten Farbstoffen.

Fast alle natürlichen und künstlichen Farbstoffe sind optisch ungesättigt (nuanciert); die Teerfarbstoffe in weit geringerem Grade als die anorganischen. Daher haben erstere schmale, letztere breite Absorptionsstreifen. Das menschliche Auge unterscheidet geringe Abweichungen vom Spektralton der betr. einfarbigen Lichtwellen bei Farbstoffen nur schwer und mit einiger Sicherheit nur beim Vergleich gegen Typ. In der Praxis hat sich indessen längst die schärfste hier mögliche qualitative und subjektive Prüfungsmethode eingeführt, indem man

das Pulver des zu prüfenden Farbstoffes nicht neben. sondern auf dem Typ mit der Spatel ausstreicht. Auf diese Weise werden die geringsten Nuancenunterschiede erkannt. Diese Probe gibt über das Mengenverhältnis der einzelnen von einem Farbstoff reflektierten verschiedenfarbigen Strahlen keinen Aufschluß. Dies rührt davon her, daß die physiologische Erscheinung der Färbungen der meisten Farbstoffe sich allerdings aus zwei Wahrnehmungen zusammensetzt: jener des Haupttones und jener des Nebentones. Beide werden aber nicht einzeln und nach- oder nebeneinander, sondern bei undurchsichtigen Oberflächen mittels der physiologischen, subjektiven oder additiven Farbenmischung; bei durchsichtigen Oberflächen mittels der subtraktiven oder physikalischen, objektiven Farbenmischung gleichzeitig wahrgenommen. Es muß daher zunächst die objektive optische Analyse der farbigen Erscheinungen und Farbstoffe den Mangel des Sehorgans zu ersetzen suchen. Die bei löslichen farbigen Stoffen angewendete Methode der Darstellung der Absorptionsspektra ist eine solche objektive und indirekte. Sie drückt die chromatischen Elemente eines Farbstoffes nicht durch Farben, sondern indirekt durch Lage und Breite schwarzer Absorptionsstreifen aus, die allerdings den größeren oder geringeren Grad des Gesättigtseins einer Färbung genau erkennen lassen (Bandenspektra). Ihre wünschenswerte wissenschaftliche Ausgestaltung würde die Farbenanalyse dadurch finden. daß die erwähntne drei Beurteilungselemente durch drei Zahlenwerte ausdrückbar wären (A. Miethe). Vgl. das Chromoskop von Arons. Auch diese Methode wäre aber keine subjektive. Eine solche könnte wahrscheinlich mittels der subtraktiven Methode der Farbenphotographie in Verbindung mit dem Dreifarbendruck wenigstens für die Darstellung des Sättigungsgrades erreicht werden. Es ist theoretisch denkbar, daß auf diesem Wege z. B. von einem blauroten Farbstoff zwei Teilbilder erhalten werden, ein rotes und ein blaues, die das Sättigungsverhältnis des Objektes annähernd genau zur Anschauung bringen. Bis vor kurzem wurde zur optischen Analyse anorganischer Farbstoffe nur die indirekte objektive Methode der Bestimmung der Absorptionsspektra verwendet. Von E. Dollfuß, Fr. Goppelsroeder (Bull. soc. ind. Mulh. 1875, 193) und Justin Wunder (Ber. 9, 295; 1876) ausgebildet, fand sie hauptsächlich in den Ultramarinfabriken Eingang. Man verreibt den zu prüfenden Farbstoff mit Dammarlack, trägt ihn auf Glasplatten verlaufend auf, um diejenigen Stellen des Aufstriches zu finden, die das Spektrum in bester Lichtstärke ergeben, bringt die Probe von der Spalt des Apparates und beobachtet die Absorption.

In neuerer Zeit wurden Apparate konstruiert, welche die direkte und subjektive Wahrnehmung der Elemente einer farbigen Erscheinung, sei es eine gefärbte Lösung, eine Farbstofflösung, ein lasierender oder deckender Farbenaufstrich usw., zu erreichen suchen. Hierzu gehören die schon erwähnten Farbenmesser von Lovibond, Kallab bzw. von Besson und Thurneyssen.

Während die mit gefärbten Flüssigkeiten arbeitenden Kolorimeter nur die Gleichheit oder Verschiedenheit des optischen Sättigungsgrades von Farbstofflösungen mit jenen der Typenlösung erkennen und die Unterschiede in den Tonstärken derselben oder jene einer Farbstofflösung gegenüber einem Farbenaufstrich messen lassen, haben die neuen Apparate u. a. die Aufgabe zu erfüllen, auch bei unlöslichen Farbstoffen die Sättigungsgrade und Änderungen derselben nicht indirekt durch die Wellenlängen der absorbierten Strahlengebiete, sondern direkt durch ihre chromatischen Elemente auszudrücken. Die neuesten nicht mit Farbflüssigkeiten arbeitenden Farbenmeßapparate verwenden als chromatische Maßeinheiten entweder Körperfarben in Gestalt von gefärbten Gläsern, Celluloid, oder Farbenaufdrucken, oder sie bedienen sich der Farbenerscheinungen dünner Mineralplättchen im polarisierten Lichte. Bei der ersten Gruppe findet die Farbenmischung entweder durch Subtraktion oder durch Addition statt, je nachdem der betr. Apparat eine durchsichtige oder undurchsichtige Grundfarbenskala besitzt. Ersteres ist bei den Apparaten von Lovibond und Kallab, letzteres beim Farbenkreisel von Besson und Thurneyssen der Fall. Demgemäß wird bei den beiden ersten die praktische Grundfarbenskala: Rot, Gelb, Blau; bei letzterem die natürliche Grundfarbenskala: Rot, Grün, Blau zugrunde gelegt.

Das Tintometer von J. W. Lovibond, Journ. Soc. Dyers and Col. 1887, 187, Ref. Löwenthal, Handbuch der Färberei 2, S. 1398, befindet sich in England seit dem Jahre 1886 in Anwendung. Es wurde anfangs hauptsächlich zur kolorimetrischen Untersuchung von Malzauszügen, Ölen usw. verwendet. Eine doppelte innen geschwärzte Röhre (*a*) von rechteckigem Querschnitt trägt in der Mitte des einen Endes ein Okular (*b*), an dem anderen befinden sich zwei gleichgroße fensterartige Öffnungen, durch die man rechts die Standardgläser (*c*), links die Zelle für farbige Flüssigkeiten, oder den zu messenden farbigen Stoff (*d*) sieht. Das zum Messen von undurchsichtigen farbigen Stoffen (Farbenaufstrichen) dienende Instrument ist an einem beweglichen Stativ befestigt und wird zum Gebrauch unter einem Winkel von ca. 60° zur Bodenplatte geneigt an einem gegen Norden gelegenen Fenster so aufgestellt, daß Reflexe vermieden werden, und die weiße Platte (*e*), die weißes Licht in das Objektiv wirft, oder die gepreßte Oberfläche des Standardweiß gleichmäßig beleuchtet ist. Vor dem linken Fenster des Apparates befindet sich auf der weißen Platte der zu messende Farbenaufstrich; vor dem rechten die Zelle mit den Standardgläsern. Erstere wechselt man so lange, bis am Okular Gleichheit der Färbungen beider Fenster nach Sättigung und Tonstärke auftritt. Die farbigen Elemente der zu messenden Substanz sind dann nach subtraktiver Mischung bestimmt durch die Standardgläser. Diese sind in jeder Grundfarbe in zahlreichen gemessenen Abstufungen der Intensität vorhanden. Der ganze Satz besteht aus 470 Nummern. Eine zu bestimmende tertiäre Farbe ist demnach bestimmt 1. durch drei Standardfarbentöne; 2. durch die in Zahlen angegebenen Intensitäten (Stärkenummer) der verwendeten Standard-

gläser. Mittels dieses Apparates kann man nicht nur die Abnahme der ursprünglichen Intensität eines Farbstoffes durch Belichtung bestimmen, sondern auch die hierbei event. auftretende Nuanceveränderung

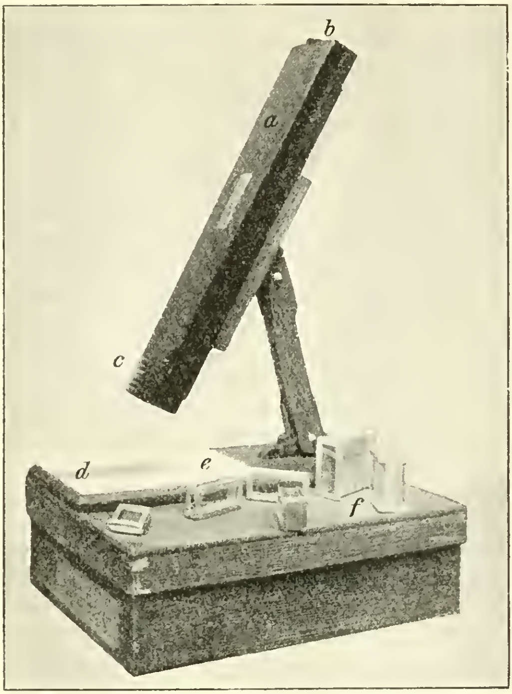


Fig. 39.

Zur Messung von farbigen Flüssigkeiten dienen Glaszellen (*c*) von verschiedener Größe. Sie erlauben es, Farbstofflösungen je nach ihrer Tonstärke in verschiedener Schichtendicke anzuwenden.

Der Farbenanalysator von Kallab in Offenbach a. M., DRP. 193 814, 198 449 (Zeitschr. f. angew Chem. 21, 1637 : 1908; Chem.-Ztg. 21, 916; 1908; Zeitschr. f. Farbenind. **1908**, 159), besteht aus drei um eine Achse drehbaren verschieden großen, durch eine Schraubenmutter (Fig. 40a) [9] festgehaltenen farblos durchsichtigen Celluloidscheiben. Die unterste ist die Blauscheibe (Fig. 40 und 40b) [3]; darüber befindet sich die Gelbscheibe (2); über dieser die Rotscheibe (1). Es werden hier also die Grundfarben des subtraktiven Farbenmischungssystems verwendet. Die Töne sind im Gegensatze zu jenen der subtraktiven Methode des Dreifarbendruckes möglichst spektralreine, gesättigte Farben. Die Anordnung der Grundfarben auf den Scheiben ist derart, daß auf jeder die betr. Farbe in einem oder 2 verschieden breiten Ringen aufgetragen ist.

Die Blauscheibe hat einen, die Gelb- und Rotscheibe haben je zwei Ringe (Fig. 40b)[3, 2, 1]. Diese Farbenringe sind so angeordnet, daß sie sich nach dem Aufstecken der Scheiben auf die gemeinsame Achse nur teilweise überdecken. Das Ganze zeigt demnach in 7 konzentrischen verschieden breiten Ringen folgende Farben:

Im 1., 3. und 5. Ring die Grundfarben: Rot, Gelb, Blau.
Im 2., 4. und 6. Ring die Sekundärfarben: Orange, Grün, Violett
Im 7. Ring die Tertiärfarben bis zum Schwarz.

Um das Prinzip der subtraktiven Farbenmischung durchzuführen, zeigen die Grundfarbenringe bei den 5 teiligen Apparaten 5, bei den 10 teiligen 10 Abstufungen in der Tonstärke, die in 5 bzw. 10 gleichgroßen Kreissektoren angeordnet sind. Die Tonstärken sind an der Peripherie jeder Scheibe durch Ziffern in der betr. Grundfarbe derart gekennzeichnet, daß Ziffer 1 die hellste Abstufung einer Grundfarbe angibt (Fig. 40; Aufsicht des 5 teiligen Apparates). Legt man die Scheiben so aufeinander, daß ihre Peripheriezahlen gleichlauten, so befindet sich der

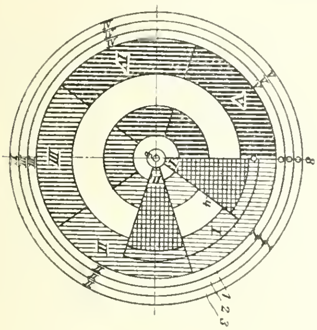


Fig. 40.

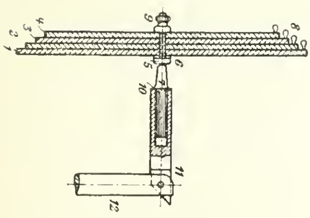


Fig. 40a.

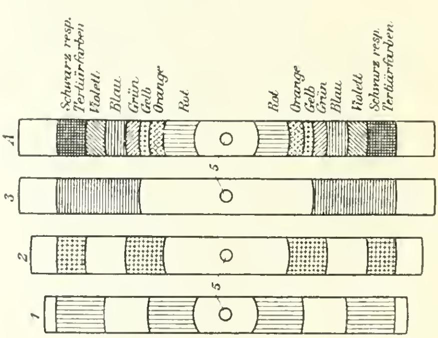


Fig. 40b.

Apparat in der Ruhelage (Fig. 40). Es befinden sich dann die farbigen Knöpfe, womit die Scheiben gegeneinander verschoben werden können, in einer Geraden (Fig. 40 und 40a) [8]. In dieser Lage sieht man je 10 Tonabstufungen der primären und sekundären Farben in den Ringen 1 bis 6 und im 7. Ring tertiäre Mischungen bis zum Schwarz im Sektor 10 des 10 teiligen Apparates. Verschiebt man nun nacheinander die Rot- und Gelbscheibe um je einen Sektor gegeneinander und gegen die Blauscheibe, so treten den einzelnen Ringen Mischungen auf, die nach Tonstärke und bei den sekundären und tertiären Farben nach Sättigung variieren. Bei dem 5 teiligen Apparat können auf diese Weise 800, beim 10 teiligen 8000 einzelne Töne erhalten werden.

Innerhalb eines jeden Sektors erscheinen die Farben in der Reihenfolge des Spektrums und annähernd im gleichen Breitenverhältnis wie beim prismatischen Spektrum. In der Ruhelage des Apparates sind ferner die Komplementärfarben erkennbar. Außerdem zeigt jeder Sektor die Synthese und Analyse der in der Mischungszone (7. Ring) erscheinenden tertiären Farben. Man sieht also neben der Mischfarbe selbst ihre einzelnen Bestandteile. Das Mischungsverhältnis ist an den Peripheriezahlen ablesbar.

Zur Unterstützung der Handhabung des Apparates dienen zwei „Farbenfenster"; Pappscheiben mit fensterartigen Ausschnitten, durch welche alle für eine Beobachtung nicht notwendigen Farben des Apparates verdeckt werden. Man kann z. B. durch das Fenster 1 vollständige Sektoren, die primären, sekundären und tertiären Farben, durch das Fenster 2 die Komplementärfarben sehen.

Soll nun z. B. ein Braun analysiert werden, so verschiebt man bei Ruhelage des Apparates zuerst die Rot- und dann die Gelbscheibe so lange, bis an der Peripherie im Ring 7 der Tertiärfarben ein Sektor den Ton des zu untersuchenden Braun genau wiedergibt. Man kann dann an den darüberstehenden Zahlen die Mischungselemente dieses Braun direkt ablesen. Befinden sich dort z. B. die Zahlen 4 (blau), 10 (gelb), 4 (rot), so bedeutet dies, daß das betr. Braun aus 4 Einheiten Blau, 10 Einheiten Gelb und 4 Einheiten Rot des 10 teiligen Apparates von Kallab besteht. Es kann, da die Tonstärken der betr. Grundfarben einzeln vorhanden und daher reproduzierbar sind, aus seinen Elementen zusammengesetzt werden.

Außer den drei Buntscheiben gehört zu diesem Apparat noch eine Grauscheibe. Sie hat 10 Sektoren, die 5 Tonabstufungen abwechselnd mit farblosen Stellen zeigen. Die Grauscheibe dient zur Darstellung der mit Grau gemischten Farbtöne. Wird sie aufgelegt, so erscheinen in jedem Sektor die primären, sekundären und tertiären Farbentöne zur Hälfte durch Grau entsprechend ihrer eigenen Tonstärke gebrochen.

Bei dem 5 teiligen Apparat ist die Zahl der herstellbaren Farbentöne 800, beim 10 teiligen 8000.

Die vereinigten Farbenscheiben werden mittels des Schraubenschaftes in das federnde Ende einer an einer Bodenscheibe einschraubbaren Tragsäule aus vernickeltem Messing eingesetzt. Will man transparente Farben analysieren, so steht das Scheibensystem senkrecht, und man beobachtet in der Durchsicht gegen ein Fenster. Deckfarben beurteilt man, indem man den Scheiben mittels des Winkelgelenkes (11) Fig. 40a der Tragsäule eine Neigung von 45° zur Horizontalen gibt und die Farben in der Aufsicht betrachtet. Eine die Tragplatte des Apparates bedeckende mattweiße quadratische Celluloidplatte liefert das nötige reflektierte weiße Licht. Es wird die zu analysierende Farbe auf den Rand dieser Platte gebracht und nachgesehen, ob sie bei ruhendem Zustande des Apparates feststellbar ist. Wenn nicht, so wird nach Lüftung der Schraubenmutter mit dem Verschieben der Scheiben wie oben begonnen. Der Befund wird durch Auflegen des Farbenfensters, das die

Komponenten der betr. Farbe isoliert vorführt, zur Anschauung gebracht. Das Mischungsverhältnis wird an der Peripherie des Apparates abgelesen.

Der Farbenmischapparat von Besson und Thurneyssen beruht auf dem Prinzip des Maxwellschen Kreisels und wendet daher die additive Grundfarbenskala Rot (Zinnoberrot), Grün, Blau (Ultramarinblau) an. Wie bei dem Farbenkreisel werden auch hier farbige Scheiben verwendet, die sich an einer gemeinsamen Achse befinden. Die zu bestimmende Farbe wird auf eine Scheibe aufgetragen und zusammen mit den beiden anderen Grundfarbenscheiben auf der Achse des Motors so lange durch Verschieben der Sektoren eingerichtet, bis bei der Drehung ein neutrales Grau entsteht, das auf derselben Achse durch eine schwarze und eine weiße Scheibe dargestellt ist. Der untersuchte Farbton ist dann qualitativ bestimmt durch die ihm komplementären Grundfarbentöne und quantitativ durch das Verhältnis der Sektoren der Schwarzweißscheiben zueinander. Zum Betrieb des Apparates dient ein Elektromotor, der sich in einer Trommel befindet, an deren Achse die Farbscheiben angebracht sind. Die Abbleichung, die ein Farbstoff innerhalb einer bestimmten Zeit erfährt, sowie etwaige dabei auftretende Nuanceveränderungen werden in analoger Weise gemessen. Zur Messung der innerhalb derselben Zeit von dem Farbstoff absorbierten Lichtenergie dient das S. 469 erwähnte Aktinometer von Bellani in der von P. Dosne verbesserten Form.

Das Schistoskop von E. Brücke. Die bisher beschriebenen Apparate haben den Nachteil, daß sie mit Körperfarben arbeiten, welche sich im Laufe der Zeit verändern oder nicht immer in gleicher Nuance beschafft werden können, also keine unveränderlichen Maßeinheiten darstellen. Es lag daher der Gedanke nahe, als solche chromatischen Einheiten die Spektralfarben oder sonstige farbige Erscheinungen zu wählen. Diesem Gedanken gab zuerst E. Brücke praktische Ausführung durch Konstruktion eines Apparates, der die Farben gibt, welche Gipsplättchen zwischen einem polarisierenden Nicol und einem Rochonschen Prisma zeigen, und den er Schistoskop nannte. (E. Brücke, Physiologie der Farben, Leipzig 1887, S. 44.) Dieser Apparat dient hauptsächlich zur Ermittlung der Komplementärfarben zu einem gegebenen Farbton.

Während Gipsplättchen im polarisierten Lichte nur eine Farbe und die zu ihr komplementäre liefern, zeigen senkrecht zur Achse geschnittene Quarzplatten bei der Drehung des Analysators um 180° nacheinander fast alle Spektralfarbentöne.

Nach L. Arons, Ann. d. Phys. IV. F., **33**, 799; 1910 bieten solche Quarzplatten den weiteren sehr wesentlichen Vorteil, daß jeder mit ihnen erhältliche Farbton durch zwei Zahlen bestimmt ist, nämlich durch die Dicke der Platte in Millimeter und den Winkel zwischen den Schwingungsrichtungen der beiden Nicols in Graden. Man hätte damit ein absolutes und unveränderliches Maß zur Bestimmung aller chromatischen Werte bei farbigen Stoffen und wäre von den Zufälligkeiten bei der

Anwendung stofflicher Farbeneinheiten unabhängig. Arons erwähnt ferner, daß man bei Annahme dieses Farbenmeßsystemes mindestens imstande wäre, farbige Normalgläser, wie sie z. B. Lovibond verwendet, zu kontrollieren und genau zu bezeichnen. Quarzfarben werden u. a. auch im Kolorimeter von Meisling, Zeitschr. f anal. Chem. 43, 137; 1904 verwendet, in welchem an Stelle des zweiten Zylinders eine zwischen zwei Nicols eingeschlossene, senkrecht zur Achse geschnittene Quarzplatte tritt.

Das von Arons konstruierte Chromoskop enthält einen Satz von Quarzplatten in der Dicke von $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, 1, 2, 4 und 8 mm, mittels dessen eine große Anzahl von Farbentönen erhalten werden kann; doch fehlen auch hier die eigentlich roten, ein Mangel, den auch die Newtonschen Farben zeigen. Er wurde von Arons durch Anbringung eines zweiten Polarisators mit dazu gehöriger Quarzplatte beseitigt. Die Verwendung eines roten Normalglases zur Behebung des berührten Mangels bei der praktischen Verwendung des Chromoskops empfiehlt Arons nicht, da dadurch das Prinzip des Apparates, die Farbennuancen durch die erwähnten Bestimmungselemente in zwei Zahlenreihen absolut festzulegen, verlassen wäre.

Für die Anwendung der Farbenmeßapparate in der Praxis kommen neben den erwähnten Gesichtspunkten auch der Preis und die Einfachheit der Handhabung in Frage. Während die Chromoskope und die Apparate von Lovibond und Besson und Thurneyssen relativ teuer sind, läßt sich das wesentlich billigere Instrument von Kallab außerdem leicht handhaben.

Färbevermögen. Tonstärke, Ausgiebigkeit der Farbstoffe.

Man versteht darunter die Fähigkeit eines Farbstoffes, einem anderen beim Mischen die eigene Färbung in höherem oder geringerem Grade mitzuteilen. Die Bestimmung des Färbevermögens kann auf bunte oder weiße Farbstoffe Anwendung finden. Im ersteren Falle bedient man sich eines weißen, im letzteren eines nicht zu dunklen Farbstoffes als Indikator. Diese Prüfung wurde von Barreswill: Schützenberger, Farbstoffe I, S. 327, derart ausgeführt, daß gleiche Gewichtsmengen des Typs und des zu prüfenden bunten Farbstoffes mit gleichen überschüssigen Mengen desselben weißen Farbstoffes, gewöhnlich Zinkweiß, in Pulver gleichmäßig verrieben und die Mischungen auf dunkler Unterlage mit der Spatel neben- oder besser aufeinander glattgestrichen werden. Hierbei kann gleichzeitig die Probe auf Vollständigkeit der Mischung angestellt werden, da im Falle ungenügender Vermengung sich beim Ausstreichen weiße Streifen zeigen. Derjenige bunte Farbstoff besitzt das größere Färbevermögen, dessen Ausmischung mit Weiß den dunkleren Ton zeigt. (Vgl. auch R. Hoffmann, Ultramarin. Braunschweig 1902.) Diese Methode wurde von W. Flatt weiter ausgebildet und zur Bestimmung der Deckfähigkeit von weißen Farbstoffen verwendet. (S. u. a. Farbenzeitung 16, 767; 1911.)

Weit genauer ist die Prüfung auf Färbevermögen, wenn die Farbstoffe mit dem Indikator in Öl abgerieben werden, da dann bessere Mischung stattfindet. Die Resultate beider Methoden sind jedoch nicht untereinander vergleichbar, da das Öl bei nicht stark deckenden bunten Farbstoffen durch Wegnahme des weißen Oberflächenlichtes meist starke Tonvertiefung hervorruft. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß beim Mischen bunter Farbstoffe mit weißen Nuanceveränderungen entstehen, die Wirkungen des trüben Mediums des weißen Farbstoffes sind und um so stärker auftreten, je weniger ein Farbstoff optisch gesättigt ist. Es läßt diese Probe also gleichzeitig den Sättigungsgrad des zu untersuchenden bunten Farbstoffes erkennen bzw. sich zur qualitativen Ermittlung der Sättigungsgrade bunter Farbstoffe ausbauen.

Verwendet man diese Methode zur Ermittlung der Ausgiebigkeit weißer Farbstoffe, so ist zu berücksichtigen, daß bei großer Verschiedenheit der spez. Gewichte derselben unrichtige Resultate erhalten werden, wenn man gleiche Gewichtsmengen dieser Farbstoffe anwendet. Hiernach ergäbe sich z. B., daß Bleiweiß geringeres Färbevermögen besitzt als Zinkweiß. (Vgl. die Ermittlung der Deckfähigkeit.)

Zu den oft angewendeten physikalischen Methoden der Prüfung von Farbstoffen gehört auch die Bestimmung des spezifischen Gewichtes. Hierfür gelten die zur Ermittlung der Dichte von pulverförmigen Stoffen verwendeten Methoden; Einschmelzen in Paraffin. Vgl. Wiedemann-Ebert, Physikalisches Praktikum. Über die Fehlerquellen bei diesen Methoden vgl. Retgers, Zeitschr. f. phys. Chem. 3, 289; 1889.

Die Erklärung der molekularen Zustandsänderungen bei der Umwandlung polymorpher Stoffe (Jodquecksilber, Zinnober, Cadmiumgelbe u. a.) erfordert künftige allgemeinere Anwendung der einschlägigen neueren physikalischen Methoden. So wird die dilatometrische Messung beim Erwärmen auftretender Volumenveränderungen, wie sie E. Cohen zur Erklärung der Erscheinung der Zinnpest anwandte, die Bestimmungen des spez. Volumens (vgl. W. Spring im Artikel Zinnober), der spez. Wärme und der Änderungen in der Lichtbrechung (optische Bestimmung der Enantiotropie; O. Lehmann, Molekularphysik 1, 119 ff; 1888), des elektrischen Leitvermögens (Selen, Jodsilber, Zinnolin usw.), der Umwandlungstemperaturen (W. Schwarz, Beiträge zur Kenntnis der umkehrbaren Umwandlungen polymorpher Körper; Preisschrift Göttingen 1892) in den Fällen Dienste leisten, wo chemische Methoden versagen.

Auch die Bestimmung der Dampftension wasserhaltiger Stoffe mittels des Tensimeters (vgl. van 't Hoff, Zinn, Gips und Stahl, München 1901) fand zur Untersuchung von Farbstoffen Anwendung. (Vgl. L. Wöhler und W. Becker, Über die Zusammensetzung und Färbung des Guignetgrüns, Zeitschr. f. angew. Chem. 21, 1600; 1908.) Näheres über einzelne dieser Methoden in Ostwald-Luther, Physiko-Chemische Messungen, 3. Aufl., Leipzig 1910.

Wichtig ist ferner die Bestimmung der Korngröße bei vielen Farbstoffen, da, wie schon angedeutet, Deckfähigkeit und Nuance (Sättigungsgrad) Funktionen der Korngröße sind, und diese auch verschiedene Reaktionsfähigkeit ein und desselben Stoffes bedingt. Nach Ostwald beruht z. B. der Unterschied in den Färbungen des gefällten und des auf trocknem Wege hergestellten Quecksilberoxydes nicht, wie E. Cohen (Zeitschr. f. phys. Chem. 34, 69; 1900) annahm, auf Isomerie, sondern nur auf dem Unterschiede in den Korngrößen (Zeitschr. f. phys. Chem. 18, 159; 1895; 34, 495; 1900). Diese Feststellung fand indirekt durch das Auftreten einer nur minimalen Potentialdifferenz in dem System: Quecksilber — gelbes Quecksilberoxyd — Kalilauge — rotes Quecksilberoxyd — Quecksilber und mittels Bestimmung der Löslichkeit beider Oxyde in Bromkalium statt. Auf direktem Wege ermittelten L. Wöhler und Condrea, daß die verschiedenen Färbungen der künstlichen idiochromatischen Eisenfarbstoffe (Caput mortuum usw.) Funktionen der Korngröße sind (Zeitschr. f. angew. Chem. 21, 481; 1908), mittels des Sulfurimeters von Chancel (Die Weinlaube 24, 373) in der von H. Fresenius und P. Beck angegebenen Ausführung (Zeitschr. f. anal. Chem. 42, 21; 1903) Dieses Instrument diente anfangs nur zur Bestimmung der Feinheitsgrade des zur Weinbergbestreuung verwendeten Schwefelpulvers, kann jedoch allgemein zur Ermittlung der für die Verwendung von Anstrichfarbstoffen wichtigen Korngrößenunterschiede der Farbstoffpulver verwendet werden. Die Anwendung des Apparates von Chancel beruht auf der Tatsache, daß ein in einem nicht wasserhaltigen flüssigen Medium suspendiertes und darin unlösliches Pulver beim Absitzen eine um so höhere Schichte bildet, je geringere Korngröße es besitzt (Unterschiede im Porenvolumen). Über die Ausführung der Bestimmung vgl. Bd. I, S. 313.

Endlich ist bei der Untersuchung der Farbstoffe die Mikroskopie und Ultramikroskopie (für kolloidale Farbstoffe) heranzuziehen.

Hierher gehören auch die Methoden der praktischen Prüfung der Härte und Elastizität von Lack- und Ölfarbenaufstrichen nach Jähns (vgl. Andés, Die Fabrikation der Kopal-, Terpentinnöl- und Spirituslacke, 2. Aufl., Hartleben, S. 25), dann von Laurie, Clemen und Primavesi, bei welchen eine Stahlschneide oder ein Metallstift unter einem bestimmten Druck über die trockne Farbenschichte geführt oder darauf gedrückt wird. Die Größe des ausgeübten Druckes und die Art des erzielten Eindruckes geben ein Maß für die Güte der Farbenschichte. Endlich wurde von O. Kröhnke ein Apparat zu Bestimmung der Festigkeit, Dehnbarkeit und Elastizität von Farbhäuten konstruiert, mittels welchen die Zerreißfestigkeit der trocknen frei aufgehängten Farbhäute durch angehängte Gewichte gemessen wird. (Über Schutzanstriche eiserner Röhren von Dr. O. Kröhnke, 1. Mitteilung, Leipzig 1910.)

Deckende und lasierende Farbstoffe.

Die Frage der besten technischen Methode der Bestimmung der Deckfähigkeit [1]) von Malerfarbstoffen steht seit einiger Zeit im Vordergrunde des Interesses, ohne daß über die Ursachen der Deckwirkung schon übereinstimmende Ansichten beständen. Eine Malerfarbe wirkt deckend, wenn sie auf eine anders gefärbte Unterlage aufgestrichen, deren Färbung schon in relativ dünner Schichte verdeckt. Die Ursachen dieser Erscheinung sind rein optische. Sie liegen sowohl im Verhalten der Farbstoffpulver als in jenem der Bindemittel gegen das Licht. In der Praxis handelt es sich also nicht um die Deckfähigkeit der Farbstoffe selbst, sondern um jene der mit einem bestimmten Bindemittel hergestellten angeriebenen Farben. Die Ursachen der Deckwirkung der Farbstoffe an sich sind bei weißen und hellen bunten andere als bei dunklen bis schwarzen. Bei ersteren bewirkt die Größe des Lichtbrechungs- bzw. Reflexionsvermögens, bei letzteren jene des Lichtabsorptionsvermögens der Farbstoffe die Deckfähigkeit. Bei den mehrere Strahlengebiete absorbierenden grünen, blauen und violetten Farbstoffen kommt die Deckfähigkeit überwiegend durch Absorption und weniger durch Reflexion zustande. Diese Verhältnisse werden nicht immer auseinandergehalten und das Zustandekommen der Deckwirkung meist nur an weißen Farbstoffen erklärt.

Das Pulver eines an sich farblosen und durchsichtigen Stoffes wirkt im trockenen Zustande stets undurchsichtig, da es ein System zweier optischer Medien von verschiedener Lichtbrechbarkeit (Stoff und Luft) bildet. An der Grenze beider erleidet ein einfallender Lichtstrahl zunächst um so stärkere Brechung, je größer die Differenz der Brechungsindizes beider Medien, d. h. je größer jene des Stoffes ist. Die Stärke der Brechung hängt sodann von der Zahl der Brechungsvorgänge ab, d. h. von der Feinheit der Verteilung des Stoffes (Korngröße). Sie kann bei stärker lichtbrechenden Stoffen und je nach den Winkeln der brechenden Kanten in totale Reflexion übergehen. Dieser Fall tritt bei den stark lichtbrechenden Farbstoffen unter kleinerem Einfallswinkel des Lichtes ein als bei weniger stark brechenden und führt dort zur Deckwirkung. Tritt an Stelle von Luft ein optisches Medium von größerer Lichtbrechung (Bindemittel; fette Öle $i = 1{,}48$; Harze $i = 1{,}54$), so kann die Brechungsdifferenz zwischen beiden Medien = Null werden, d. h. beide bilden dann ein und dasselbe optische Medium, in dem gegen Luft fast nur Lichtbrechung und ein Minimum an Reflexion stattfindet. Farbstoffe von relativ geringem Lichtbrechungsvermögen wie Kreide, Gips $i = 1{,}57$ erscheinen daher in Bindemitteln von größerem Lichtbrechungsver-

[1]) Es empfiehlt sich nicht, von „Deckkraft“ und „Färbekraft“ zu sprechen, da es sich hier nicht um Kräfte im Sinne der Mechanik, sondern um optische Wirkungen handelt. Über „Deckkraft und Färbekraft“ sowie die Bestimmung der Deckfähigkeit s. Farbenztg. **13**, 474, 509, 541, 581, 582, 1160, 1204, 1238, 1283; **14**, 47, 86, 93; **15**, 2315; **16**, 826.

mögen (Öle, Harze) relativ durchsichtig, wie Glaspulver, Kryolith in Wasser, Schwerspat $i = 1{,}64$ in Phenylsenföl usw. Da es kein in der Malerei verwendbares Bindemittel gibt, das ein so hohes Lichtbrechungsvermögen besäße wie Zinkweiß $i = 1{,}90$, Bleiweiß 2,00 usw., so zeigen diese Farbstoffe in allen Bindemitteln Deckfähigkeit. Die Größe der Lichtbrechung und Reflexion der optisch homogenen farblosen bzw. hell gefärbten Stoffe ist im allgemeinen im Gegensatze zu den flüssigen eine Funktion ihres spezifischen Gewichtes. Daher wirken schwere weiße und helle Farbstoffe wie Bleiweiß, Neapelgelb usw. stark deckend. In letzter Linie ist die Deckwirkung ein und desselben weißen oder hellen bunten Farbstoffes abhängig von der Struktur seines Kornes. Bei gleicher Größe wirkt dasjenige Korn am durchsichtigsten, das ein annähernd homogenes Medium darstellt, also krystallinisch ist, andererseits wirkt ein Korn lichtundurchlässig, das entweder nicht durch Flächen begrenzt ist, die regelmäßige Lichtbrechung und Reflexion zulassen, also amorph ist, oder ein solches, das selbst infolge vorhandener Hohlräume oder wegen schaliger oder wabiger Struktur ein System zweier optischer Medien darstellt, also ein poröses Korn. Daher wirkt Kreide stärker deckend als das feinste Kalkspatpulver.

Aus Obigem geht hervor, daß jeder Farbstoff in den verschiedenen Bindemitteln verschiedene Grade von Deckwirkung zeigt, und daß der praktische Effekt seiner Deckwirkung im angeriebenen Zustande geringer ist als jener des Pulvers, und zwar um die Differenz aus seiner Lichtbrechung und -Reflexion in Luft gegenüber jener im gewählten Bindemittel. Alle weißen und hellen bunten und auch dunklen Farbstoffe verlieren daher in Bindemitteln mit starker Lichtbrechung das im Pulver abgegebene weiße, die Deckwirkung erhöhende diffuse Oberflächenlicht und geben im angeriebenen Zustande infolge der Verringerung der Brechungsdifferenzen zwischen Stoff und dem zweiten optischen Medium mehr Tiefenlicht aus als im Pulver. Daher erscheinen die bunten Farbstoffe in den Bindemitteln dunkler.

Unabhängig von den eben erwähnten Ursachen der Deckwirkung bei weißen und hellen bunten Farbstoffen decken sehr dunkle bis schwarze Farbstoffe hauptsächlich bzw. ausschließlich durch Lichtabsorption. Das spez. Gewicht spielt also hier keine Rolle. Es deckt daher der Lampenruß wegen fast totaler Lichtabsorption und trotz des geringen spez. Gewichtes etwa 10 mal so stark als Bleiweiß. Bei relativ dunklen Farbstoffen mit geringen spez. Gewichten können die Deckwirkung und Lasurfähigkeit nahe beieinander liegen, wie z. B. bei den Pariserblauen, die in dickeren Schichten deckend, in dünneren Schichten lasierend wirken.

Zu den rein optischen Ursachen der Deckwirkung bei Farbstoffen treten noch mechanische, durch Herstellung der streichfertigen Farben bedingte. Die Deckwirkung einer Ölfarbe ist daher nicht nur abhängig von der Art, sondern auch von der Menge des Bindemittels, also von der Zahl der Farbstoffkörner in der Flächeneinheit, oder der Größe der Zwischenräume (trübe Lasuren) und von der Dicke der aufgestrichenen Farbe.

Die Mehrzahl der anorganischen Farbstoffe ist deckend bis halbdeckend; hierher gehören: Bleiweiß, Zinkweiß, Lithopon, die Bleiweißersatzmittel, Zinksulfidgrau, die gelben Ocker mit einigen Ausnahmen Neapelgelb, Bleiglätte, die Marsgelbe, Cadmiumgelbe, Kobaltgelb, die Chromgelbe, Zinkgelb, Barytgelb, die Rotocker, die künstlichen roten Eisenfarben, Chromrot, Mennige, die Zinnober, Antimonzinnober, Cadmiumrot, die blauen Kupferfarbstoffe, Grünerde, die Kobaltgrüne, Chromgrüne, Chromoxydgrün stumpf, die grünen Kupferfarbstoffe mit Ausnahme des Grünspans, Umbra, Berlinerbraun, Graphit, Mineralschwarz, Schieferschwarz.

Lasierende Farbstoffe sind solche, welche in relativ dicker Schichte aufgetragen die Farbe der Unterlage noch erkennen lassen, also in den üblichen Bindemitteln abgerieben ähnlich den Farbstofflösungen und gefärbten Gläsern keine oder nur geringe Brechungsdifferenz zwischen Bindemittel und Farbstoff aufweisen, und bei welchen die Lichtabsorption nicht überwiegt (vgl. Tinte). Daß lasierende Farbstoffe im Pulver sowie in Bindemitteln mit weit geringerer Lichtbrechung, als sie selbst zeigen, relativ deckend erscheinen können, ergibt sich aus dem über die deckenden Farbstoffe Erwähnten. Von großem Einfluß auf die Lasurfähigkeit zweier Farbstoffe mit gleichem färbenden Prinzip ist der Wassergehalt. So ist das wasserfreie Chromoxyd ein stark deckend wirkender Farbstoff; das wasserhaltige Guignetgrün (Partialhydrat des Chroms) halb bis stark lasierend.

Anorganische Lasurfarbstoffe sind die Kobaltblaue, Smalte, Coeruleum, die Ultramarine, Pariserblaue, Kobaltviolette, Chromoxydgrün feurig, die Sienaerden und Florentinerbraun. Man erkennt in einigen dieser Farbstoffe die Verwandtschaft mit gefärbten Gläsern, in anderen wie Pariserblau, Florentinerbraun (Ferricyankupfer) jene mit den typischen organischen Farblacken.

Exakte Methoden zur Bestimmung der Lasurfähigkeit, also des Durchsichtigkeitsgrades eines in Öl angeriebenen Farbstoffes, bestehen zurzeit nicht. Man vergleicht in der Praxis nach Typ, indem man gleiche Mengen der zu prüfenden Farbstoffe mit gleichen Mengen Öl möglichst fein abreibt und verlaufende Aufstriche auf Glasplatten herstellt. Die Betrachtung in der Aufsicht bei weißer Unterlage sowie im durchfallenden Licht gibt für den praktischen Gebrauch hinreichend genaue Aufschlüsse. Die Begriffe „Lasurfähigkeit“ und „Lasieren“ sind in der Praxis nicht identisch. Man nennt Lasieren meist derartig dünnen Auftrag eines mit Bindemittel angeriebenen Farbstoffes, daß die Unterlage erkennbar wird Derartige Effekte erzielt man nicht nur mit ausgesprochenen Lasurfarbstoffen, sondern auch mit halbdeckenden und sogar deckenden, welch letztere die sog. „trüben Lasuren“ ergeben.

Im wissenschaftlichen Sinne ist ein bunter Farbstoff dann absolut lasierend, wenn sein Lichtbrechungsvermögen gleich jenem des gewählten Bindemittels ist. Eine auftretende Differenz beider ergibt ein Maß für die Annäherung der lasierenden an die deckenden Farbstoffe. Für Farbstoffe mit Brechungsindizes, unter dem des Schwefelkohlenstoffs

(1,67) kann die Ermittlung dieser Differenz dadurch erfolgen, daß man diejenige Flüssigkeit von bekanntem Brechungsindex aufsucht, in der das Farbstoffpulver vollkommen durchsichtig erscheint bzw. bei sehr dunklen Farbstoffen das Maximum an Lichtabsorption und Klarheit erreicht. Es ist dann der Brechungsindex des geprüften Farbstoffes gleich dem der Flüssigkeit. Beispiel: Ein Guignetgrün erreichte im Phenylsenföl (i = 1,63 959 bei 20° f. Natriumlicht) den höchsten Grad von Dunkelheit und Klarheit. Die Brechungsdifferenz gegenüber Leinöl (i = 1,4805) beträgt also 0,1590 Brechungseinheiten und ist annähernd dieselbe wie jene des Schwerspates (i = 1,64) gegenüber Leinöl. Dieses Guignetgrün ist also in Leinöl halbdeckend wie Schwerspat.

Bestimmung der Deckfähigkeit. Dieser Begriff ist, wie aus Obigem hervorgeht, ebenfalls kein eindeutiger. Die Größe der Deckfähigkeit eines Malerfarbstoffes ist, wie erwähnt, nicht nur von seinen eigenen optischen Eigenschaften, sondern auch von jenen der verwendeten Bindemittel abhängig. Es gibt nur deshalb deckende Öl- und Harzfarben, weil die in der Malerei usw. verwendeten am stärksten lichtbrechenden Bindemittel, die fetten und ätherischen Öle und Harze, weit geringeres Brechungsvermögen besitzen als die meisten anorganischen Farbstoffe.

Es bestehen mehrere Methoden der Bestimmung der Deckfähigkeit der angeriebenen Malerfarbstoffe. Seit langem wird jene der Ermittlung des Färbevermögens bunter Farbstoffe auch zur Ermittlung der Deckfähigkeit weißer Farbstoffe anzuwenden gesucht, obwohl Färbevermögen und Deckfähigkeit nicht identische Begriffe sind. (Näheres s. A. Eibner, Malmaterialienkunde, Berlin 1909 S. 48.) Daß nach dieser Methode die relative Deckfähigkeit zweier weißer Farbstoffe von sehr verschiedenen spezifischen Gewichten, wie etwa des Bleiweiß und Zinkweiß, nicht richtig bestimmt werden kann, liegt auf der Hand. Mischt man z. B. gleiche Gewichtsmengen Bleiweiß und Zinkweiß mit gleichen Mengen Ultramarin als Indikatorfarbstoff an, so zeigt die Bleiweißmischung den tieferen, die Zinkweißmischung den helleren Ton. Es ergibt sich also das Resultat, daß das Bleiweiß weniger deckend ist als das Zinkweiß, was der Erfahrung widerspricht. Die Ursache dieses unrichtigen Resultates ist, daß man nach dieser Methode ungefähr das dreifache Volumen Zinkweiß gegenüber dem Bleiweiß anwendet. Um richtige Resultate zu erhalten, müßte man dem Zinkweiß etwa dreimal so viel Ultramarin beimischen als dem Bleiweiß oder von beiden Farbstoffen gleiche Volumina bei gleichen Mengen des Indikatorfarbstoffes[1]) anwenden. Tatsächlich erhält man in beiden letzten Fällen der Praxis entsprechende Resultate. Bei Vergleich zweier im spez. Gewichte gleicher oder annähernd gleicher Farbstoffe gibt diese Methode in der Ausführung mit Gewichtsprozenten brauchbare Resultate, ohne aber

[1]) Als Indikatorfarbstoff verwendet Dr. Sacher, Farbenztg. **16**, 374 ein Ultramarin von bekannten Eigenschaften. Andere benützen dazu ein Rußschwarz, weil die Unterscheidung zwischen weiß und schwarz leichter ist als jene bunter Töne. (Färberztg. **16**, 605.)

direkte Schlüsse auf das Verhalten des betr. Farbstoffes im Aufstrich zuzulassen. Sie dient am besten zum Vergleiche der Ausfallprodukte ein und desselben deckenden Farbstoffes. Wenn es Flüssigkeiten gäbe, deren Brechungsindizes an jene der deckendsten Farbstoffe heranreichten, dann könnte die für Ermittlung der Lasurfähigkeit vorgeschlagene optische Methode auch zu jener der Deckfähigkeit verwendet werden. Doch läßt sich z. B. mittels Schwefelkohlenstoffs wenigstens zeigen, daß das Pulver des Schwerspates an Deckfähigkeit nicht das gefällte Baryumsulfat erreicht, da letzteres in diesem Medium weit undurchsichtiger erscheint als in ersterem.

Die in der Praxis angewendete Methode der Ermittlung der Deckfähigkeit weißer und bunter Farbstoffe ist jene durch Anstrich. Hier unterscheidet man 2 Methoden: jene des einmaligen Aufstriches und die des mehrmaligen. Bei ersterer streicht man abgewogene gleiche Mengen der zu prüfenden Ölfarben in einem Aufstrich deckend auf. Diejenige Farbe ist die deckendere, welche die größere Fläche bedeckt. Diese Methode entspricht aber nicht der Praxis der Anstreicherei, weil es nicht möglich ist, mit einmaligem Anstrich eine Fläche gleichmäßig zu decken. Außerdem ist sie mit Materialverschwendung verbunden. Jedenfalls ist das Resultat von den Ölmengen abhängig, die bei der Typenfarbe und der zu prüfenden gleich sein müssen.

In der Praxis kommt daher nur die Methode des mehrmaligen dünnen Aufstriches der Ölfarbe bis zur erreichten Deckwirkung in Frage. Diese tritt ein, wenn auf der Unterlage angebrachte Streifen schwarzer Ölfarbe durch den letzten Überstrich gerade unsichtbar geworden sind. Diejenige Ölfarbe, von der bei gleichen Volumen an Farbstoff und Öl bis zur Erreichung dieses Punktes die geringere Zahl von Aufträgen und die geringere Gewichtsmenge verbraucht wurde, enthält den deckenderen Farbstoff. Nach dieser praktisch rationellen Methode arbeiten seit längerer Zeit die Materialienprüfungsämter der deutschen Malermeisterverbände. Neuerdings wird sie auch von wissenschaftlichen Anstalten angewendet. (Vgl. Tätigkeitsbericht des Königl. Materialprüfungsamtes Groß-Lichterfelde-W. im Jahre 1909; Chem.-Ztg. 34, 1344; 1910.) Es scheint indessen auch in der Farbenpraxis das Bedürfnis nach einer exakten Methode zur Messung des Deckvermögens von angeriebenen Ölfarben zu bestehen. Vor einiger Zeit konstruierte P. Beck, Chemiker der Farbenfabrik Leyendecker & Co. in Köln einen Apparat, genannt Stratometer, der diesem Zwecke dienen soll. (Vgl. Chem.-Ztg. 32, 958; 1908; Farbenzeitung 15, 2315; 1910.)

Die Deckfähigkeit einer Ölfarbe wird hier gemessen durch die Dicke, welche sie auf einer Glasplatte aufgestrichen in dem Momente erreicht, wo sie infolge methodischer Verringerung der ursprünglichen Dicke gerade durchscheinend wurde. Diese Schichtdicke wird durch Abstreifen der Ölfarbe mittels eines darübergleitenden Abstreifhobels hergestellt, der durch eine Mikrometerschraube verstellt wird. Der Punkt des Auftretens des Durchscheinens ist erreicht, wenn die durch eine unter der Farbschicht befindliche Glühlampe auf diese geworfenen Schatten der

Tragstege der Glasplatte eben sichtbar werden. Diese Methode arbeitet also nach einem der gewerblichen entgegengesetzten Prinzipe. Unter

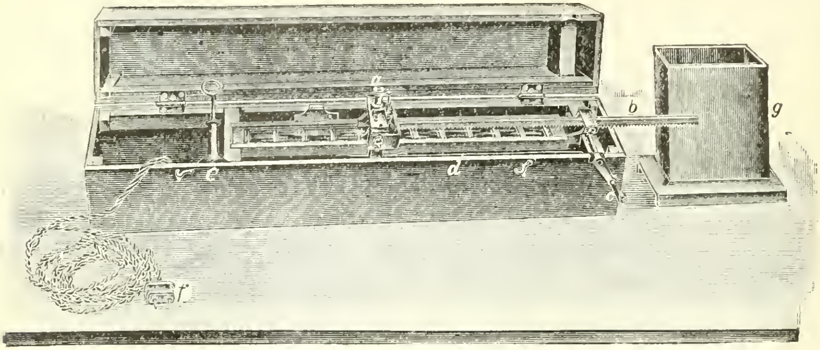


Fig. 41.

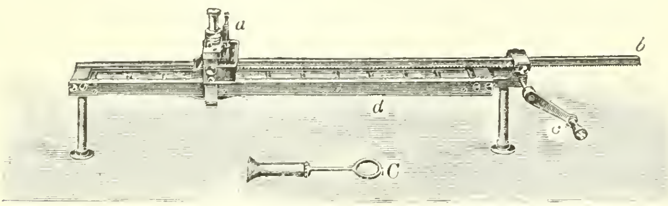


Fig. 42.

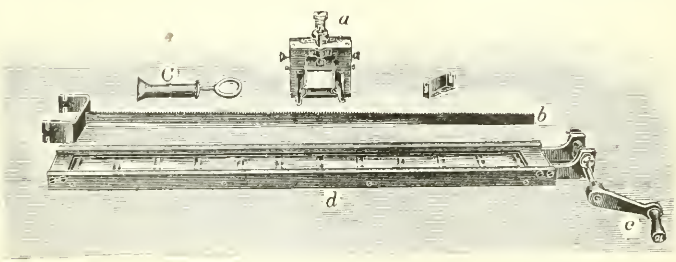


Fig. 43.

a Meßapparat mit Mikrometerschraube und Absteifmesser; *b* Zahnstange; *c* Kurbel zur Bewegung des Meßapparates; *d* Glasplatte mit Tragstegen; *e* Spritze zum Auftragen der Ölfarbe auf die Glasplatte; *f* Stromlitze für die unter der Glasplatte befindliche Glühlampe; *g* Kasten aus Blech; wird zur Abblendung äußeren Lichtes auf die zu messende Farbschicht gesetzt.

der Voraussetzung der Anwendung gleicher Volumina der zu prüfenden Farbstoffe und gleicher Ölmengen kann dieser Apparat gute Dienste zur Vergleichung der verschiedenen Ausfallprodukte ein und desselben

Betriebes und auch von Farbstoffen mit verschiedenen spezifischen Gewichten dienen.

Die Resultate dieser Art der Bestimmung der Deckfähigkeit sind auch deshalb nicht direkt mit jenen der letzterwähnten praktischen Methode vergleichbar, weil hier einmaliger Aufstrich stattfindet, und Wägung der verbrauchten Farbmenge nicht stattfindet.

Jüngst wies J. Fr. Sacher (Farbenztg. 16, 374; 1910) auf einige Mängel der Methode zur Bestimmung der Deckfähigkeit von Ölfarben durch Ermittlung der Grenze des Durchscheinens der Schichte durch Verdünnung derselben hin und empfiehlt zu gleichem Zwecke neuerdings die oben genannte (S. 482, 488) Mischmethode zur Ermittlung des Färbevermögens bunter Farbstoffe als Methode zur Bestimmung der Deckfähigkeit weißer Farbstoffe.

Anhaltspunkte zur Beurteilung der wahrscheinlichen Deckfähigkeit verschiedener Ausfallprodukte ein und desselben künstlich hergestellten Farbstoffes kann auch die Bestimmung des Kornfeinheitsgrades (Porenvolumens) mittels des Sulfurimeters von Chancel geben.

Wie aus der Einleitung hervorgeht, erfolgt die Wertbestimmung der Malerfarbstoffe und sonstigen Körperfarbstoffe

a) durch Feststellung der Echtheit und Reinheit mittels analytisch-chemischer Methoden;
b) durch Ermittlung derjenigen chemischen, physikalischen und sonstigen maltechnischen Eigenschaften, welche außer der normalen chemischen Zusammensetzung ihren Verbrauchswert bestimmen.

Nach diesen Gesichtspunkten sind, soweit dies zurzeit schon durchführbar ist, die folgenden Farbstoffe behandelt. Von der üblichen Einteilung in natürliche und künstliche Farbstoffe wurde abgesehen, da jene die letzteren weder bezüglich der Zahl der Arten und Individuen überwiegen, noch hinsichtlich der Eigenschaften (vgl. Zinnober, Ultramarin) sich von den besten künstlichen Farbstoffen derart unterscheiden, daß hierauf durch die Einteilung hingewiesen werden müßte.

B. Die Farbstoffe.

I. Natürliche weiße Hilfsfarben, Verschnittmittel bzw. Substrate.

Die in der Natur vorkommenden weißen Mineralien finden mit wenigen Ausnahmen als Körperfarbstoffe für Anstrich usw. keine Verwendung, da sie zumeist weder bezüglich der Reinheit des Tones, noch der Deckfähigkeit als Ölfarben den Anforderungen entsprechen. Dagegen werden einige wie Kreide, Gips, auch Infusorienerde in ausgedehntem Maße verwendet zur Herstellung von Grundierungen für Tafelmalerei, (Kreidegrund, Gipsgrund) für Tapeten- und Leimfarben, für Lackiererarbeiten (Schleifgrund), zur Erzielung der Druckfähigkeit von Tapeten- und Buntdruckfarben sowie in der Buntpapierfabrikation

wie auch als Verschnittmittel. Die reinsten Tone wie Kaolin (China Clay, weißer Bolus) finden ausnahmsweise auch als Farbstoffe Anwendung. Dagegen wird gepulverter Schwerspat in größten Mengen zum Verschneiden sehr farbkräftiger bunter oder stark deckender relativ teurer Mineralfarben benutzt, um diese jenen Verwendungen zuzuführen, wo der Preis der reinen Ware nicht bezahlt wird; oder aber wenn diese die dort geforderten Eigenschaften wie Deckfähigkeit, Druckfähigkeit usw. nicht besitzen. Außerdem dient gepulvertes natürliches und vorzugsweise gefälltes Baryumsulfat neben anderen weißen Stoffen zur Herstellung der sog. Pigmentfarben aus Teerfarbstoffen. Der Nachweis dieser Zuschläge bzw. Substrate in künstlichen mineralischen und organischen Farben sowie jener ihrer Reinheit und Gebrauchsfähigkeit erfolgt nach bekannten analytischen bzw. praktischen Methoden. Neuerdings finden besondere Sorten von Tonen, die ihrer chemischen Zusammensetzung nach zu den sauren Silikaten gehören, Anwendung als Farbsubstrate zur Bindung von basischen Teerfarbstoffen, wie Malachitgrün, Säuregrüne sowie roten und blauen basischen Farben zur Herstellung der in der Kalktüncherei, Tapetenfabrikation usw. verwendeten Kalkgrüne, Kalkrote, Kalkblaue usw. (Näheres s. u. Grünerde.)

Kreide.

Handelsnamen: Wiener-, Maler-, Spanisch-, Pariserweiß; Champagner-Kölner-, Schlämm-, Grundkreide; Blanc de Paris, de Meudon usw.

Die technischen Wertbestimmungsmomente der Kreide sind die Reinheit des Farbtones und die Feinheit des Pulvers. Die Entfernung akzessorischer Bestandteile erfolgt durch den Schlämmprozeß, wodurch die gefärbten und tonigen Verunreinigungen und gröberen Anteile größtenteils entfernt werden. Die feinsten Sorten geschlämmter Kreide (Champagnerkreide) sind rein weiß und haben nur ca. 1—5 % in Salzsäure unlöslicher Verunreinigungen, deren Bestimmung nach bekannten analytischen Methoden erfolgt. Zur Bestimmung des Feinheitsgrades des Pulvers kann das Sulfurimeter dienen. Die grau gefärbten Grundkreiden nähern sich in ihrer Zusammensetzung den mergeligen Kalken und Mergeln mit bis zu 25 % toniger Bestandteile. Das spez. Gew. der Kreiden beträgt 2,2—2,5. Die geschlämmte Kreide findet hauptsächlich in der Leimfarbenmalerei, dann zur Herstellung von Malgründen für Tafelmalerei (Kreidegrund) sowie von Grundierungen für Lackiererei (Schleifgrund und Spachtelmasse) Anwendung. In der Ölmalerei wird sie nicht verwendet, da sie in Öl zu wenig deckt und nicht rein weiß erscheint. Sie dient aber zur Herstellung von Glaserkitt. Als Verdünnungsmittel für trockene Farben wird Kreide selten verwendet. Über ihre Verträglichkeit mit diesen wurde bis jetzt Nachteiliges nicht bekannt.

Gebrannter Kalk.

Kalkhydrat, Luftkalk, Kalkwasser.

Dieses wichtige Farbmaterial bzw. Bindemittel der Kalktüncherei und Freskomalerei wurde zur Ermittlung der Brauchbarkeit für diese Zwecke von jeher wenig nach analytisch-chemischen und physikalischen Gesichtspunkten geprüft, da auch hier wie bei der Schlämmkreide die Reinigung hauptsächlich beim Einsumpfen erfolgt. Doch schützt auch hier die chemische Analyse des Ausgangsmateriales vor Mißgriffen. Der Wert desselben ist bestimmt durch die Gehalte an tonigen Bestandteilen, kohlensaurer Magnesia (dolomitischer Kalk), Kieselsäure, Schwefelkies und organischen Beimengungen. Erstere haben auf die Güte des Kalkhydrates weniger Einfluß als ein größerer Gehalt an Magnesiumcarbonat, da sie beim Löschen größtenteils zu Boden gehen. Dagegen mischt sich die gebrannte Magnesia mit dem Kalke und macht diesen mager, d. h. er enthält dann relativ wenig plastisches und gelöstes Kalkhydrat und wird durch erstere körnig, kurz und weniger bindend. Kalksteine mit viel Ton und besonders kieselsäurehaltige brennen sich tot, indem sich schwer oder unzersetzliche Kalk- und Tonerdesilikate bilden. Diese Kalke zeigen relativ hohe Gehalte an sog. Sprengkörnern, d. h. erst nach einiger Zeit sich löschenden Teilen, die aus Kalksilikaten bestehen. Diese sind besonders für die Anwendung des Kalkes in der Freskomalerei sehr gefährlich, da sie nachträgliche Lockerung des Gefüges der Bildschichte verursachen können. Wie erwähnt, verändern derartige Kalkhydrate nach A. W. Keim auch einige Farbstoffe wie Ultramarine durch Silikatbildung. Das seit den ältesten Zeiten übliche Einsumpfen beseitigt diesen Übelstand zwar größtenteils; doch ist auch in der Maltechnik jene sorgfältige Wertbestimmung des Kalkes, wie sie in der Luftmörtel- und Zementfabrikation üblich ist, erwünscht. Über die chemischen Methoden der Wertbestimmung des Kalkes mittels des Calcimeters und die technischen Prüfungen auf Stehvermögen, Löschfähigkeit, Ausgiebigkeit und Gehalt an Sprengkörnern vgl. Bd. II, S. 130 ff. In neuerer Zeit hat die altbekannte Eigenschaft des gelöschten Kalkes, mit Casein eine sehr harte und wetterbeständige Verbindung, Caseinkalk zu bilden, erneute Verwendung gefunden. Die neueste Technik der Caseinmalerei auf Wänden und die Anwendung der sog. Kaltwasserfarben gründet sich auf diese Eigenschaft des Kalkes. Letztere sind Gemenge von abgelöschtem trockenen Kalk und pulverförmigem Casein. Beim Anteigen mit Wasser findet die Bildung des Caseinkalkes statt. Allerdings leiden diese Materialien an dem Übelstande, daß das Kalkhydrat beim Aufbewahren durch Übergang in kohlensauren Kalk die Fähigkeit, sich mit dem Casein zu binden, verliert. Über die Verträglichkeit des gelöschten Kalkes in Mischung mit bunten Farbstoffen s. unter Kalkechtheit S. 470 und bei Grünerde

Gips.

Beinamen: Annalin, Lenzin, Leichtspat, Federspat.

Für die Verwendung als Verschnittmaterial zum Verbilligen von künstlichen anorganischen Farbstoffen wie der Chromgelbe, Ultramarine, Bremerblaue, Kupferarsenfarbstoffe, Englischrote und auch natürlicher Erdfarben kommt nur gemahlener Gipsstein, also der natürliche Gips mit 2 Mol. Krystallwasser in Verwendung, da die gebrannten Sorten wegen des eintretenden Abbindens des Gipses beim Anrühren der so hergestellten Farben diese zur Verwendung untauglich machen würden. Auch dieses Material wird fast ausschließlich nach der Färbung des Pulvers bewertet und unterliegt für diese Zwecke selten der sonstigen technischen und analytischen Untersuchung. S hierüber Bd. II, S. 218 ff. Die Anwesenheit von Gips in Farbstoffen wird durch Auskochen derselben mit Wasser und Untersuchung des Filtrates erkannt. Über physikalische Methoden der Gipsuntersuchung, Übergang der normalen Modifikation in das Hemihydrat (Stuckgips) mittels des Dilatometers, und den Einfluß anorganischer Katalysatoren auf die Hydatisierungsgeschwindigkeit desselben s. Dr. P. Rohland, Der Stuck- und Estrichgips. Leipzig 1904.

Über die Verträglichkeit des Gipses in Mischung mit anderen Farbstoffen ist z. Z. Nachteiliges nicht bekannt Es kommt mitunter noch vor, daß er als gebrannter Gips bunten Farben zugesetzt wird. In diesem Falle dicken die betr. Farben beim Anmachen mit wäßrigen Bindemitteln ein.

Barytweiß.

Beinamen: Permanentweiß, Mineralweiß, Echtweiß (Blanc fixe); gefälltes Baryumsulfat.

Dieser Farbstoff wird aus dem natürlichen Baryumsulfat (Schwerspat) oder aus Witherit hergestellt. Im ersteren Falle wird der Spat durch Glühen mit Kohle in Retortenöfen zu Schwefelbaryum reduziert, dieses durch Salzsäure in Chlorbaryum verwandelt und letzteres unter Anwendung besonderer Vorsichtsmaßregeln wie Verdünnung, Rühren usw. mit verdünnter Schwefelsäure, Glaubersalz- oder Bittersalzlösung gefällt. Zur Darstellung aus Witherit wird das Mineral in Salzsäure gelöst, die Lösung auf bestimmten Gehalt gestellt, vom Ungelösten abgezogen und dann wie oben gefällt. Das auf diese Weise hergestellte Permanentweiß ist reiner weiß als das aus Schwefelbaryum erhaltene und mikrokrystallinisch. Das technische Hauptmoment der Darstellung ist die Erzielung möglichster Deckfähigkeit durch feinste Zerteilung des Niederschlages. — Nach Meißener soll man ein relativ gut deckendes Permanentweiß erhalten, indem man das mit Sulfaten, nicht mit Schwefelsäure gefällte Baryumsulfat nach dem Trocknen stark glüht und dann mit Wasser abschreckt und naß mahlt, also in ähnlicher Weise verfährt wie bei der Darstellung des Lithopon, Sulfopon usw.

Wahrscheinlich veranlassen hier die vom Baryumsulfat mitgerissenen Alkalisalze beim Glühen eine Sinterung, wodurch das Fabrikat dichter wird.

Das Permanentweiß kommt gewöhnlich in angeteigtem Zustande zur Verwendung und wird daher meist als Paste von 15—20 % Wassergehalt in den Handel gebracht. Zeigt der Teig Risse, so ist der zulässige höchste Grad der Entwässerung überschritten, und es muß Wasser zugeknetet werden, da zu stark entwässertes Permanentweiß an Deckfähigkeit, besser Feinheit des Auftrages einbüßt und sich auch schwierig mit Wasser mischt. Es ist ferner im gewöhnlichen Zustande als Ölfarbe nicht verwendbar, da es mit Leinöl gemengt eine klumpende Masse bildet. Wird es jedoch völlig entwässert, in einer Muffel rasch zu heller Rotglut erhitzt und, wie oben erwähnt, mit Wasser abgeschreckt, gemahlen und getrocknet, so kann es als Ölfarbe verwendet werden.

Zur Prüfung der Güte des Permanentweißes bereitet man sich nach Mierzinski („Die Erd-, Mineral- und Lackfarben", 1881, 375) eine Leimlösung aus 20 g Leim in 1 L. Wasser, macht einen kleinen Teil des zu prüfenden Barytweiß mit diesem Leimwasser zu einer der Ölfarbe ähnlichen Konsistenz an und bestreicht damit Papierstreifen. Nach dem Trocknen muß es, wenn es gut ist, fest auf dem Papier haften und darf sich durch mäßiges Knittern nicht abreiben lassen. Hält es diese Probe nicht aus, so ist es nicht mit der gehörigen Vorsicht bereitet (zu sauer oder grobkörnig abgeschieden oder beides zugleich). Ein gutes Permanentweiß bildet bei der Leimprobe eine schöne weiße gleichförmige Decke, die verhältnismäßig fest auf dem Papier haftet.

Verwendung: Obwohl das Permanentweiß eine der unveränderlichsten Farben ist, die es gibt, kann es wegen seiner gegenüber anderen Weißpigmenten zu geringen Deckfähigkeit in Ölbindemitteln als Körperfarbe mit diesen nicht in Konkurrenz treten. Es wird in selteneren Fällen neben natürlichem Schwerspat zum Verschneiden und Verbilligen sattfarbiger Farbstoffe verwendet; häufiger um mineralische Lasurfarben wie Pariserblaue, Chromoxydgrün feurig usw. als Deck- und Anstrichfarben zu stellen (vgl. Mineralblau, Permanentgrüne, Viktoriagrüne). In ausgedehntestem Maße findet es, wie erwähnt, Anwendung bei der Herstellung der sog. Farblacke aus Teerfarbstoffen, richtiger der Verwandlung dieser in Anstrich- und Druckfarben von relativer Deckfähigkeit. Es wird hier entweder den ausgefällten Farbstoffen in Teigform beigemengt und damit vermahlen oder gleichzeitig mit dem Farbstoff durch Fällung erzeugt. In diesen Fällen ist das Permanentweiß nicht als Verschnittmaterial zu betrachten, sondern als das zur Erzielung des verlangten optischen und sonstigen maltechnischen Effektes notwendige Substrat. Seine größere Deckwirkung gegenüber gepulvertem Schwerspat beruht auf seiner mikrokrystallinischen Struktur. Soweit die bisherigen Ermittlungen hinreichen, scheint der Spat und das gefällte Baryumsulfat zu denjenigen weißen Verdünnungsmitteln für bunte Farbstoffe zu gehören, die deren Beständigkeit im Lichte und an der Luft am wenigsten oder gar nicht nachteilig beeinflussen.

Weiße Tone.

Porzellanerde, Kaolin, Pfeifenton, weißer Bolus, China Clay, Walkererde, Glanzkreiden).

Die Verwendung der rein weißen Varietäten der Tone in der Malerei, Anstreicherei usw. ist nur gering. Außerdem finden sie nur ausnahmsweise Anwendung zum Verschneiden bunter Farbstoffe. Die Hauptverwendung erhielten sie in neuerer Zeit in der Fabrikation gewisser Pigmentfarben aus solchen Teerfarben, die imstande sind, mit den betr. Tonen lichtbeständige Verbindungen einzugehen. Es sind bestimmte Sorten von sauren Tonen, die sich am Rhein, in Hessen und Sachsen vorfinden. Diese Varietäten verhalten sich also den betr. Farbstoffen gegenüber nicht nur als unschädlich in bezug auf Verträglichkeit mit denselben; sie erhöhen sogar deren Lichtbeständigkeit in solch enormem Grade, daß sie nur in dieser Verbindung zu brauchbaren, zumeist sogar sehr guten Pigmentfarben werden. (S. unter Grünerde und Kalkgrüne.)

Über physikalische und chemische Prüfungsmethoden der Tone s. Bd. II, S. 23 ff.

Ganz besondere Wichtigkeit erlangen die Tone als Substrate für Eisenoxydhydrate, Eisenoxyd und Manganoxyde in den Ockern und Umbraarten; s. diese.

II. Weiße Farbstoffe.

Bleiweiß.

Handelsnamen: Kremserweiß, Schieferweiß, Perlweiß, White lead, Flake white.

Die in den meisten Lehrbüchern vorhandenen Angaben über die chemische Zusammensetzung und optische Eigenschaften des Bleiweiß beziehen sich auf das sog. Kammerbleiweiß wie es nach dem früheren holländischen und dem deutschen (Klagenfurter) Verfahren hergestellt wird. Diese Sorten haben annähernd die Zusammensetzung eines basischen Bleicarbonates von der Formel:

$$2\,PbCO_3 + Pb(OH)_2$$

mit durchschnittlich 1—2½ % Wasser, 83½—87 % Bleioxyd und 11—13 % Kohlensäure. Dagegen sollen die nach dem französischen (englischen) Fällungsverfahren hergestellten Bleiweißsorten fast nur aus neutralem kohlensauren Blei bestehen. Der heutige Begriff Bleiweiß ist also, wie neuerdings Falk zeigte, weder in chemischer noch auch in optischer Hinsicht eindeutig. Tatsächlich wechselt die Deckfähigkeit der verschiedenen Sorten von Bleiweiß beträchtlich. Ausgehend von mehr physikalischer (optischer) als chemischer Vorstellung über die Zusammensetzung der Kammerbleiweiße, sieht man mit Recht in dem Bleihydroxydanteil als amorphem Stoff den Hauptträger der Deckwirkung dieser Fabrikate. Hiermit ist die Tatsache in Überein-

stimmung, daß die französischen Fällungsbleiweiße weniger deckend wirken, da sie krystallinisch sind.

Inzwischen wurde durch Salmonys, Chem.-Ztg. 31, 955; 1907 und neuerdings durch Gg. Hauser, Farbenztg. 16, 2475; 1910 bekannt, daß auch Fällungsbleiweiß, also annähernd neutrales Bleicarbonat in amorphem Zustande erhalten werden kann und in diesem noch besser deckt als Kammerbleiweiß. Vgl. Gebr. Heyl und Dr. Ad. Wultze-Charlottenburg, Verfahren zur Darstellung einer weißen aus normalem Bleicarbonat bestehenden Farbe, DRP. 174 024 (1904). Neue Ansichten über die Zusammensetzung des Bleiweiß äußerte L. Falk, Chem.-Ztg. 34, 567; 1910. Vgl. auch H. Hof, daselbst S. 784.

Zur Herstellung von Bleiweiß ist möglichst reines, weiches Blei anzuwenden. Ein Blei, welches etwa 0,003 % Zink, 0,003 % Eisen, 0,005 % Antimon, 0,0006—0,0008 % Silber und Spuren von Kupfer enthält, ist als zur Bleiweißfabrikation noch geeignet zu bezeichnen. Wismut ist nicht nur nicht schädlich, sondern begünstigt die Oxydation des Bleies und liefert ein ausgezeichnetes Produkt von großer Weiße und Deckfähigkeit. Der Wismutgehalt von amerikanischem Weichblei beträgt etwa 0.75—1,00 %, der Silbergehalt ca. 0,0002 %. Läßt man bei dem holländischen Verfahren auf für die Bleiweißfabrikation zu hartes Blei die gewohnte Zeitdauer (d. h. in diesem Falle also zu kurz) die Essigdämpfe einwirken, so bilden sich rotgefärbte Suboxyde.

Schädlich für die Bleiweißfabrikation ist ein Gehalt des Bleies an Eisen und Kupfer. Zur kolorimetrischen Schätzung derselben löst Neujean (Chem. Zentralbl. 1870, 642) 20 g Blei (bei sehr reinem 40 g, bei sehr unreinem 10 g) in verdünnter Salpetersäure, fällt das Blei durch Schwefelsäure, dekantiert oder filtriert, dampft die Lösung auf ein kleines Volumen ab, versetzt die eine Hälfte derselben mit Rhodankalium, die andere mit überschüssigem Ammoniak und vergleicht die erhaltenen Färbungen mit in verschlossenen Röhren aufbewahrten „Normalfärbungen" von bekanntem Gehalte an Eisen und Kupfer. Über die Schädlichkeit des Silbers vgl. die Angaben von Krämer und Bannow: Lunge, Chem.-techn. Unters.-Meth., 5. Aufl., S. 264, wonach dieses rötliche Färbung des Bleiweiß verursacht. Gerade das holländische Bleiweiß zeigt zuweilen jenen eigentümlichen Rotstich, welcher, wie erörtert durch eine dem Bleisuboxyd nahestehende Verbindung, nach obigem aber durch einen Silbergehalt verursacht sein soll und außerdem eine Folge fehlerhafter Darstellung ist (Mangel an Kohlensäure, ungenügend lange Einwirkung der Essigsäure auf das Blei). Diese Färbung verschwindet beim Auslaugeprozeß nicht immer ganz; überhaupt ist Kammerbleiweiß gelbstichiger als Fällungsbleiweiß und wird daher häufig mit Ultramarin geschönt.

Bei der Darstellung des neutralen Bleiacetates nach dem französischen Verfahren bedient man sich zur Erkennung der erreichten Neutralität der Reaktion von Pfund (Dingl. 216, 336) mittels einprozentiger Sublimatlösung. Versetzt man eine Lösung von krystallisiertem Bleizucker von durchaus beliebiger Konzentration und Tem-

peratur mit etwa dem gleichen Raumteile dieser Lösung, so bleibt das Gemisch vollkommen klar. Löst man aber in der Bleiflüssigkeit auch nur eine Spur von Bleiglätte, oder versetzt man sie mit einem Tropfen Bleiessig, so entsteht auf Zusatz der Sublimatlösung sofort eine starke weiße Trübung oder Fällung. Nimmt man den Versuch in der Art vor, daß man die Sublimatlösung zu einer kleinen Probe der Lauge allmählich, etwa in Tropfen zusetzt, so tritt eine beim Umschütteln bleibende Trübung um so eher ein, je weiter die betreffende Lauge von Neutralisationspunkte entfernt ist. Eine warme Lauge, die sich bei Zusatz des ersten Tropfens trübt, ist noch stark alkalisch; weniger, wenn dies etwa auf den sechsten Tropfen geschieht. Bleibt sie klar, wenn man etwa $\frac{1}{2}$ Volumen der Lösung zugesetzt hat, so erleidet sie auch bei beliebigem weiteren Zusatz keine Trübung mehr, d. h. die Flüssigkeit enthält nur neutrales Acetat. Die Prüfung ist am zuverlässigsten, wenn man gleiche Raumteile anwendet und die Sublimatlösung aus einer Bürette hinzufließen läßt. Die Acetatlösung wird den Fässern mittels eines etwas über dem Boden angebrachten Rotgußhähnchens entnommen und zu der Prüfung etwa 1 ccm in ein Probierglas direkt filtriert. Da bei dem französischen Verfahren gleichzeitig mit der Fällung des Bleiweiß durch Kohlensäure neutrales Acetat regeneriert wird, so hat man also nur ein einziges Mal nötig, letzteres darzustellen.

Handelssorten von reinem Bleiweiß.

Kremserweiß nennt man ein sehr hartes reines Kammerbleiweiß, das unter Zusatz von Gummiwasser geformt und in viereckigen tönernen Formen gepreßt und getrocknet wird. Es hat glasigen glatten Bruch und stammt aus Klagenfurt, wo das reinste Bleiweiß hergestellt wird (Gentele.)

Schieferweiß nennt man eine früher häufig begehrte Sorte von Kammerbleiweiß, die durch Abklopfen von den Bleiplatten in schieferähnlichen Blättchen erhalten wird. Man erkennt also seine Echtheit an der Form. (Gentele.)

Perlweiß ist eine mit etwas Pariserblau oder Indigo, vielleicht auch blauen Teerfarben getönte Sorte von Bleiweiß.

Verschnittsorten (Beisorten): Da das technisch reine Bleiweiß für viele gewerbliche Verwendungszwecke zu teuer kommt, so wird es mit weißen Füllstoffen versetzt. Von diesen kommt hauptsächlich Schwerspat und Blanc fixe, dann Bleisulfat, Zinkweiß, Gips, Kaolin, Kreide, Ton, Knochenasche usw. in Anwendung. Falls diese Verschnittsorten durch die Deklaration als solche gekennzeichnet sind, läßt sich nichts dagegen einwenden. Die geringere Deckfähigkeit dieser Sorten muß als bekannt vorausgesetzt werden. Zur Bezeichnung dieser Fabrikate werden zwei Methoden angewendet: besondere Namen oder kennzeichnende Zusätze (Ziffern, Buchstaben) zum Namen Bleiweiß. Hierher gehören die Handelssorten: Venetianerweiß, aus gleichen Teilen Bleiweiß und Spat oder Blanc fixe bestehend; Hamburgerweiß mit zwei Teilen und Holländerweiß mit drei Teilen Spat. Nach

der zweiten Methode wird der technisch reine Farbstoff als Bleiweiß „rein", die Verschnittsorten mit Nummern I, II, III oder mit prima, sekunda usw. bezeichnet.

Analyse. 1. Nachweis und Bestimmung von Zusätzen. Hierzu erwärmt man die Probe mit verdünnter Salpetersäure; der Rückstand kann die Sulfate von Baryum, Calcium, Blei und Ton enthalten, welche nach bekannten Methoden getrennt werden. In der salpetersauren Lösung wird das Blei ausgefällt und im Filtrate Zink, phosphorsaurer Kalk (Knochenasche), Baryum, Calcium wie gewöhnlich nachgewiesen.

2. Kohlensäurebestimmung. Die Deckfähigkeit des Kammerbleiweiß nimmt mit dem größeren Gehalt an Hydroxyd zu und mit dem wachsenden Gehalt an Bleicarbonat ab, so daß also eine Kohlensäurebestimmung im Bunsenschen Kohlensäureapparate einer Wertschätzung dieses Bleiweiß gleichkommt. Weise fand in

Bleiweiß bester Qualität (sogenannter Blume)	11,16 %	Kohlensäure
„ zweiter Qualität (noch sehr gut) . .	11,68 „	„
„ dritter Qualität, noch vollkommen brauchbar	12,28 „	„
dem Trommelrückstand, sehr schlechte Sorte .	14,10 „	„
in anormalen Produkten der Kammern, ganz unbrauchbar	16,15 „	„

Zur Kohlensäurebestimmung trocknet man eine fein zerriebene Probe bei 100° und wägt dann ab.

Zu dieser Bestimmung dient am besten die Methode von Lunge-Rittener (Zeitschr. f. angew. Chemie, 19, 1849; 1906, s. Bd. I, S. 180).

Daß diese Beurteilung der Deckfähigkeit eines Bleiweiß aus der Kohlensäurezahl nicht mehr allgemein gilt, geht aus den über Fällungsbleiweiß gemachten Angaben hervor.

Ferner dient die Ermittlung des (dem Gehalte an kohlensaurem Bleioxyd und Wasser proportionalen) Glühverlustes zur Wertbestimmung des Kammerbleiweiß. Er variiert bei unversetzten Sorten zwischen 13 und 16 % und beträgt durchschnittlich 14,5 % [1]).

3. Gehalt an Bleizucker. Viele ältere Bleiweißsorten, besonders die Hütchen und Brote, enthalten geringe Mengen von Bleizucker, der von der Fabrikation und nicht völligem Aussüßen herrührt oder absichtlich zugesetzt ist, um die Hütchen oder Brote leichter formen zu können, in welchen das Bleiweiß zurzeit noch, wenn auch seltener, in den Handel kommt. Dieser Zusatz ist besonders bei der Verwendung des Bleiweiß als Künstlerfarbe schädlich, da er schon bei einer Stärke von 1,5 bis 2 % rasches Vergilben der Farbe im Öl zur Folge hat. Ein derartiges Bleiweiß gibt mit Wasser ausgekocht ein Substrat, das durch Schwefelsäure getrübt und von Schwefelammon schwarzbraun gefärbt

---

[1]) Hamberger fand in 3 Sorten Bleiweiß 21,9, 22,79 und 22,70 % $CaCO_3$ (Pharm. Ztg. 43, 806).

wird. Die Bestimmung des Essigsäuregehaltes solcher Bleiweiße erfolgt nach Stahlschmidt (Bolley-Stahlschmidt, Handbuch der chem.-techn. Untersuchungen, 6. Aufl., I, 356) in der Weise, daß man etwa 100 g Bleiweiß allmählich mit verdünnter Schwefelsäure in einer tubulierten und mit bis in die Flüssigkeit reichendem Trichterrohr versehenen Retorte übergießt, welche mit einer gut gekühlten Vorlage verbunden ist. Nach Entweichen der Kohlensäure wird längere Zeit bis zum Kochen erhitzt und die übergehende Flüssigkeit, die keine übergespritzte Schwefelsäure enthalten darf, acidimetrisch geprüft.

4. Zur Ermittlung des Bleigehaltes löst Storer (Chem. N 1870, 137) 2—3 g Bleiweiß in einem Becherglase in 100—150 ccm verdünnter Salzsäure bei 40—50° und bringt sofort ein blankes Stück reines Zink hinein, auf dem sich das Blei abscheidet. Dann wird auf ein glattes Filter dekantiert, in dem ein Stückchen metallisches Zink liegt. Der Rückstand im Becherglase (aus metallischem Blei bestehend) wird rasch mit heißem Wasser ausgewaschen und in einen Tiegel gebracht; das auf dem Filter gesammelte Blei spült man in eine Porzellanschale und vereinigt es nach Entfernung des Zinks mit dem Blei im Tiegel. Schließlich trocknet man im Leuchtgasstrom.

Em. Lenoble (Ann Chim. anal. appl. 4, 118; Zentralbl. 1899, I, 1140) bestimmt

das hygroskopische Wasser durch Trocknen bei 100°;

die CO_2 als Gewichtsverlust nach Zuastz von HNO_3;

das Bleioxyd, sofern keine anderen Metalle vorhanden sind, durch Glühen von 1 g Bleiweiß;

die Essigsäure durch Destillation von 1 g mit Weinsäure;

das gebundene Wasser durch Rechnung. [1])

5. Wichtig für die Beurteilung der Deckfähigkeit von Bleiweiß ist die Bestimmung der Dichte. Sie wird im Pyknometer mit Toluol ausgeführt (Lenoble, Ann. chim. anal. appl. 3, 361; Zentralblatt 1889, I, 81). Die Sorten von geringerem spez. Gewicht (größerem Volumen) decken am besten. Das nach der französischen Methode durch Fällung erhaltene, an neutralem Bleicarbonat reichere Bleiweiß ist, wie erwähnt, körnig krystallinisch und deckt daher weniger gut als das nach dem holländischen Verfahren hergestellte amorphe und voluminösere Bleiweiß. Rückschlüsse auf die Deckfähigkeit der verschiedenen Bleiweißsorten können auch durch Bestimmung des Porenvolumens im Chancel-schen Sulforimeter gezogen werden.

Lichtbeständigkeit. Diese kommt nur bei Bleiweiß als Ölfarbe in Frage. Über das Verhalten des Bleiweiß selbst im Lichte ist Nach-

---

[1]) Von Tissandier untersuchte Sorten französischen Bleiweiß enthielten:

	I.	II.	III.
Bleiweiß	85,25	73,17	44,33
Zinkweiß	—	2,12	5,30
Blanc fixe	10,12	19,50	40,25
Calciumcarbonat	4,63	—	10,12
Ton	—	5,21	—

teiliges nicht bekannt. Ölbleiweiß gilbt häufig nach, und zwar nicht nur im Dunkeln, sondern auch im Lichte. Es wird behauptet, daß das Zinkweiß diese Eigenschaft nicht zeige. Ob diese Angabe sich auf reines Bleiweiß und Zinkweiß bezieht, ist nicht bekannt. Dagegen wurde schon erwähnt, daß bleizuckerhaltiges Bleiweiß im Lichte vergilbt. Hiermit ist obige Beobachtung erklärt.

Verhalten in Mischungen. Technisch reines, also bleizuckerfreies Bleiweiß ist in Mischung mit den meisten schwefelhaltigen Farbstoffen (Ultramarine, Zinnober) haltbar. Ausnahmen s. u. Cadmiumgelb Ein Gehalt an Bleizucker macht, wie erwähnt, Mischungen mit Ultramarinen unhaltbar. Bleiweiß ist ferner in Mischung mit Kalk unbeständig (kalkunecht), also keine Kalkfarbe und färbt außerdem Zinkgelb, gelbes Ultramarin (Barytgelb) und Strontiumgelb orangefarbig unter Bildung von basisch chromsaurem Blei (Chromorange) (A. Eibner Techn. Mitt. f. Malerei 23, 151; 1907). Zinkgrüne werden aus gleichem Grunde ebenfalls vom Bleiweiß verfärbt. Gegenüber anderen anorganischen und organischen Farbstoffen verhält sich das Bleiweiß, soviel bis jetzt bekannt ist, normal, d. h. es beschleunigt ihre Zerstörung durch Belichtung auch in den hellsten Ausmischungen nicht.

Anwendung. Das Bleiweiß wird trotz seiner Giftigkeit und Empfindlichkeit gegen Schwefelwasserstoff als Ölfarbe noch in ausgedehntem Maße in der Kunstmalerei und in der Anstreicherei für Innenanstrich und besonders für Außenanstrich verwendet, da die Deckfähigkeit und Wetterfestigkeit von den Ersatzprodukten nicht im gleichen Grade erreicht wird. Die Gefahr der Bleiweißvergiftungen ist übrigens, nachdem heutzutage $^5/_6$ des gesamten produzierten Bleiweiß als Ölfarbe in den Handel gelangen, bedeutend verringert. Gleichwohl haben in letzter Zeit die Regierungen der meisten europäischen Staaten die Verwendung des Bleiweiß verboten bzw. bedeutend eingeschränkt, um der Vergiftungsgefahr vorzubeugen.

Bleiweißersatzmittel.

Den Anstoß zur Einführung von Ersatzmitteln für Bleiweiß gaben seine Giftigkeit, die erst im Jahre 1780 von Guyton de Merveau erkannt wurde, und die Empfindlichkeit gegen Schwefelwasserstoff. Diesen Mängeln stehen als Vorteile gegenüber die große Deckfähigkeit und Beständigkeit seiner Aufstriche in Öl im Freien. Bleiweißersatzmittel müßten also nach den in der Einleitung (S. 452) erwähnten Gesichtspunkten über die Beschaffenheit von Ersatzmitteln die Nachteile des Bleiweiß vermeiden und gleichzeitig seine schätzenswerten Eigenschaften besitzen. Die bisher angebotenen stellen nur nach ersterer Richtung hin einen vollkommenen Erfolg dar. Das erste Ersatzmittel für Bleiweiß war das nicht giftige Zinkweiß, das gleichzeitig von Schwefelwasserstoff nicht verfärbt wird. Diesem folgten einige Bleipräparate wie das Mühlhauserweiß (Bleisulfat) und das Pattinson-Bleiweiß (basisches Bleichlorid $PbCl_2 . 2\,Pb(OH)_2$) sowie Freemans ungiftiges Bleiweiß, ein Gemenge von Bleisulfat, Zinkweiß, Barytweiß und kohlen-

saurer Magnesia. Diese Farbstoffe sind weniger giftig als Bleiweiß und schwärzen sich durch SH_2 nicht so rasch und stark als dieses. Sie decken aber wegen ihres krystallinischen Zustandes weit schlechter als Bleiweiß. In neuester Zeit kam man wieder auf das Bleisulfat als Ersatz für Bleiweiß zurück, indem man es in der basischen Form, die amorph ist und demgemäß besser deckt als die krystallinische, darstellt. Vgl James Ballantyne Hannay, Verfahren zur Darstellung von rein weißem basischen Bleisulfat aus Bleisulfiderzen, DRP. 155 106 vom 30. Novbr. 1901, und Toelle & Hofe: Verfahren zur Darstellung von basisch schwefelsaurem Blei, DRP. 187 946, v. 17. Mai 1905. Hiernach wird ein basisch schwefelsaures Blei von hohem Deckvermögen erhalten durch Einwirkung der berechneten Menge Schwefelsäure auf Bleiglätte. Es hat die Formel: $2\,PbSO_4 \,.\, Pb(OH)_2$.

Das Pattinsonweiß erkennt man daran, daß es sich in verdünnter Salpetersäure ohne Brausen löst und mit Silbernitrat einen Niederschlag gibt. Das eine Zeitlang verwendete Antimonweiß, aus Antimonsäure bestehend, findet sich heute nur wenig auf dem Markte. Dagegen hat sich das Zinkweiß eingeführt. Hierzu kamen in neuerer Zeit Lithopon und eine sehr beträchtliche Anzahl von Kompositionen, deren Basis meist letzteres in Mischung mit Bleiweiß oder Zinkweiß bzw. auch mit Kreide, Gips, Magnesia und auch Kieselsäure ist. Von diesen können die bleiweißhaltigen als Bleiweißersatzmittel nicht bezeichnet werden. Viele derselben erhielten zur Verschleierung ihrer Zusammensetzung Phantasienamen wie: Ölweiß, Lichtweiß, Deckweiß, Diamantweiß, Edelweiß, Schneeweiß, Antibleiweiß, Albanol, Blenda, Condor, Fixopone, Nivan, Leukarion u. a. m. Vgl. L. Andés. Alle diese Mittel sind nicht im eigentlichen Sinne Ersatzmittel des Bleiweiß, da sie zwar nicht die Nachteile desselben zeigen, es aber weder bezüglich der Deckfähigkeit, noch hinsichtlich der Beständigkeit seiner Ölfarbanstriche im Freien erreichen.

Zinkweiß.

Qualitätsbezeichnungen: Schneeweiß, Chinesisch Weiß.

Die Einführung des Zinkweiß in die Mal- und Anstrichtechnik als Ersatzmittel für Bleiweiß wurde 1780 von Courtois in Dijon vorgeschlagen, der 1786 die Fabrikation im großen begann. Im Jahre 1854 brachte die Firma Winsor & Newton in London ein besonders dichtes Zinkweiß unter dem Namen Chinese White in den Handel. Seither ist dieser Name Qualitätsbezeichnung für reinstes Zinkweiß. Das gleiche gilt für den Namen „Schneeweiß“. Der Maler Leclaire prüfte 1840 die maltechnischen Eigenschaften des Zinkweiß und fand sie entsprechend, so daß bald darauf die Einführung in die Kunstmalerei erfolgte. Hauptgründe hierfür waren seine Nichtgiftigkeit und Unveränderlichkeit im Schwefelwasserstoff. Die Frage, ob es bezüglich Deckfähigkeit und Wetterbeständigkeit als Ölfarbe den Anforderungen der Anstrichtechnik ebenso entspricht wie das Bleiweiß, ist bis heute noch nicht exakt gelöst

Über die Frage seiner Verträglichkeit in Mischung mit anderen Farbstoffen wurden Aufstellungen bis vor kurzem überhaupt nicht gemacht.

Die einzelnen Sorten von Zinkweiß sind je nach der Reinheit der verwendeten Erze bezüglich der technischen Reinheit und des Tones, sowie je nach der Temperatur bei der Darstellung auch in der Dichte verschieden. Als Verunreinigungen kommen vor: Oxyde des Cadmiums und Antimons; dann Arsen, Blei, Eisen, unverbranntes Zink und Kohlenstaub. Das für Anstrich und in der Kunstmalerei verwendete Zinkweiß ist meist rein weiß oder etwas gelbstichig (Cadmiumoxyd). Die einzelnen Sorten unterscheiden sich weniger durch Reinheitsgrade als durch die Dichte und werden durch die Siegelbezeichnung unterschieden derart, daß Zinkweiß „Grünsiegel" die weißeste, lockerste Sorte ist; diesem folgen die Marken Rot-, Blau-, Gelb- und Schwarzsiegel. Diese Art der Bezeichnung bezieht sich also auf physikalische Qualitätsunterschiede des technisch hergestellten Zinkoxydes. Über eine andere Grundlage der Siegelbezeichnung s. unter Lithopon.

Analyse. Zinkweiß soll sich in Essigsäure vollkommen und ohne Brausen auflösen. Mit Schwefelammon muß diese Lösung einen rein weißen, mit Ätzkali ebensolchen, im Überschuß völlig löslichen Niederschlag geben. Ist der Schwefelammonniederschlag grau, so ist Eisen oder Blei vorhanden; er ist gelblich bei Anwesenheit von Cadmium. Der Wassergehalt soll 2—3 % nicht übersteigen. Man bestimmt ihn bei möglichst niedriger Temperatur. Arsen und Antimon werden durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die warme salzsaure Lösung erkannt. Zinkoxyd zieht an der Luft, wie vielfach angegeben wird, Kohlensäure an und geht dadurch in basisches Carbonat über. Diese Reaktion scheint aber quantitativ nicht beträchtlich zu sein. Leitet man in mit Wasser versetztes Zinkoxyd 1 Stunde lang Kohlensäure ein, so zeigt der ausgewaschene Niederschlag mit Salzsäure keinerlei Brausen; dagegen befindet sich im Filtrate eine sehr geringe Menge Zink in Lösung. Durch Leiten von Kohlensäure über glühendes Zinkoxyd bis zum Erkalten desselben erhält man kein Zinkcarbonat. Es kommt daher den Angaben, daß Zinkoxyd durch Liegen an der Luft unter Kohlensäureaufnahme krystallinisch werde und dadurch verminderte Deckwirkung zeige, große Bedeutung nicht zu. Vgl. Die Surrogate in der Lack-, Firnis- und Farbenfabrikation und P. Beck, Über weiße Bleifarben und die sog. Bleiweißersatzmittel: Chem. Ind. 30, Nr. 12 und 13; 1907.

Lichtbeständigkeit. Daß Zinkoxyd im Lichte dunkler wird, entdeckte H. Fr. Link (Über die Natur des Lichtes, Petersburg 1808; vgl. Eder, Geschichte der Photographie, S. 109). Nach Phipson, Chem. News **43**, 283 und **44**, 73 sind manche Sorten von Zinkoxyd lichtempfindlich. Er schrieb diese Erscheinung einem Gehalte an einem neuen Element „Aktinium" zu, dessen Schwefelverbindung in der Sonne unter Reduktion dunkel gefärbt werden, im Finstern durch Oxydation wieder hell werden soll. Cowley, Chem. News **44**, 51 und 167, sowie Orc, Chem. News **44**, 12 bestätigten diese Angaben bezüglich der Lichtempfindlichkeit gewisser Zinkverbindungen. Nach

Mitscherlich ändern Krystalle von selensaurem Zink im Lichte ihre Krystallform. Pogg. Ann. 6, 19 und 12, 144. (Aus Eder, Photochemie, S. 153 und 124.) Diese Angaben scheinen inzwischen vergessen zu sein. Erst die Entdeckung der Lichtempfindlichkeit des Lithopons lenkte die Aufmerksamkeit wieder auf diese Eigenschaft der Zinkverbindungen. Es ist daher nötig, die Handelssorten von Zinkweiß nach dieser Richtung hin zu prüfen. Einen hohen Betrag scheint indes die Dunkelfärbung derselben nicht zu besitzen.

Weit wichtiger erscheint eine bis jetzt wenig bekannte andere Eigenschaft des Zinkweiß, nämlich die Unverträglichkeit in Mischung mit anderen Farbstoffen. Es finden sich hierüber nur vereinzelte Mitteilungen, so jene von Church (Church-Ostwald, Farben und Malerei, S. 353), wonach ein Zusatz von Chinesisch Weiß bei Farbenaufstrichen die in zugeschmolzenen Röhren erhitzt wurden, deutliche Veränderungen derselben bewirkte. A. Eibner[1]) ermittelte, daß das Zinkweiß auf die meisten anorganischen Farbstoffe im Lichte beträchtlich und auf alle organischen überraschend schnell verändernd einwirkt. Besonders stark treten die Erscheinungen bei Anwendung von arabischem Gummi als Bindemittel auf. Unter diesen Bedingungen verändert Zinkweiß folgende anorganische Farbstoffe: die Chromgelbe, Chromorange, Chromrote, Chromgrüne, Zinkgelb, gelbes Ultramarin, Zinkgrüne, Cadmiumgelbe, Cadmiumrot, Bleigelb, Kobaltgelb, die Zinnober, Ultramarine und Guignetgrüne. Fast gar nicht verändert scheinen die Kobaltviolette, Kobaltblaue und Kobaltgrüne zu werden. Ganz außerordentlich rasch werden die Pariserblaue und Turnbullblaue entfärbt; doch ist diese Lichtreaktion ebenfalls reversibel wie jene der unausgemischten Pariserblaue. Daß diese beschleunigende Wirkung dem Zinkweiß als solchem zukommt und nicht durch den Verdünnungsgrad der betr. bunten Farbstoffe hervorgerufen ist, wurde dadurch gezeigt, daß gleichprozentige Ausmischungen derselben Farbstoffe mit Lithopon, Kreide, Bleiweiß und Blanc fixe in derselben Zeit im Lichte nur minimal oder überhaupt nicht verändert wurden.

Weitere Versuche ergaben, daß nicht nur das Zinkweiß, sondern auch Zinkcarbonat und das wasserhaltige Zinksulfid sowie Cadmiumcarbonat viele Farbstoffe im Lichte verändern. (Vgl. unter Cadmiumgelb.) Näheres bei den einzelnen Farbstoffen dieses Abschnittes unter der Rubrik: Verträglichkeit in Mischung und Zinkweißechtheit.

Über andere weniger verwendete künstliche weiße Farbstoffe wie Satinweiß, bestehend aus Calciumsulfat und Tonerdesulfat, Manganweiß, Strontianweiß, Zinnweiß, Wismutweiß, Wolframweiß, Antimonweiß s. Gentele, Lehrbuch der Farbenfabrikation, III. Aufl., II. Bd., S. 140.

---

[1]) A. Eibner: Über technische Prüfungsmethoden von Malerfarben und die Verwendbarkeit der neuen Pigment-Teerfarben in der Kunstmalerei: VI; Farbenzeitung 16, 1754; 1911.

Lithopon.

Beinamen: Zinksulfidweiß, Sulfidweiß, Zinkolithweiß, Patentzinkweiß, Emailweiß, Griffiths Weiß, Knights Weiß, Charltons Weiß, Orrs White [1]).

Unter Lithoponen im weitesten Sinne versteht man Gemenge von Zinksulfid und Zinkoxyd mit Sulfaten der alkalischen Erden; im besonderen mit Baryumsulfat (Gentele, Lehrbuch der Farbenfabrikation, III. Aufl., II, S. 121). Die erste technische Darstellung solcher Farbstoffe rührt von Orr her, der sich zuerst mit der Herstellung von Schwefelzink aus Schwefelbaryum und Chlorzink beschäftigte und später ein Gemenge von Zinksulfid und Strontiumsulfat darstellte. Das Griffiths Weiß (1877) ist ein Gemenge von Zinksulfid und Calciumsulfat oder Baryumsulfat. Meißner stellte nach DRP. Nr. 4626 und 5926 Gemische von Zinkweiß und Blanc fixe dar. Ähnliche Zusammensetzung besitzt das nach Alberti DRP. 80751 hergestellte Weiß (Zinkanhydrid, Zinkbaryt). Die jetzt Lithopon genannten Handelsprodukte sind wesentlich Gemenge von gefälltem Schwefelzink mit Baryumsulfat. Um die für ein solches Bleiweißersatzmittel nötige Deckfähigkeit zu erreichen, müßte jeder der Bestandteile ebenso deckend sein als Bleiweiß. Das ist jedoch nicht der Fall. Das bei der Fabrikation des Lithopon zur Erreichung größtmöglicher Deckfähigkeit angewendete optische Prinzip ist folgendes: Man stellt nicht durch Mischung der trockenen Bestandteile, sondern durch Fällung ein inniges Gemenge zweier Farbstoffe von verschiedener Lichtbrechbarkeit in amorpher Form dar, so daß die Brechungsdifferenzen beider gegen Luft möglichst groß werden. Es tritt dann an der Grenze der Körner beider Farbstoffe leichter diffuse Lichtreflektion sowie totale Reflexion ein, als sie mit einem einzelnen Farbstoff erreichbar wäre.

Durch Fällung hergestellte Gemenge von Blanc fixe und Zinksulfid decken jedoch nicht genügend. Es muß daher der Farbstoff durch Erhitzen bis zur Rotglut verdichtet und zur Herstellung der nötigen feinen Verteilung (geringe Korngröße) in Wasser abgeschreckt werden. Durch diesen Prozeß wird gleichzeitig der in dem Fällungsgemisch vorhandene freie Schwefel verbrannt und das Zinksulfid entwässert. Meißner, DRP. 3589, verwandelt das Schwefelzink durch gespannten Dampf bei Weißglut vollständig in Zinkoxyd (Gentele l. c.). Gegenwärtig geht man beim Glühen des Farbstoffes nicht mehr bis zur vollständigen Oxydation des Zinksulfids. Der Glühprozeß bei der Lithoponfabrikation bringt neben dem Vorteil der Erreichung größtmöglicher Deckfähigkeit auch Nachteile. Ein Teil des Zinksulfids wird hierbei zu Zinkoxysulfid, basischem und neutralem Zinksulfat und Zinkoxyd verbrannt. Das aus Zinkchloridlaugen hergestellte Lithopon liefert Zinkoxychlorid. Diese

[1]) Über Lithoponfabrikation vgl. Gentele, Lehrb. d. Farbenfabrik (l. c.). Zerr und Rübencamp, Handb. d. Farbenfabrik, II. Aufl., S. 328 und P. Beck, Chem. Ind. **30**, Nr. 12 und 13; 1907.

Bestandteile scheinen u. a. die Lichtunechtheit der Lithopone zu verursachen.

Die Lithopone haben, wenn sie aus reinen Materialien (Entfernung des Cadmiums) hergestellt sind, reiner weißen Ton als Kammerbleiweiß, sind ungiftig und unempfindlich gegen Schwefelwasserstoff. In Öl angerieben, erreichen sie die Deckfähigkeit des französischen Bleiweiß [1]). Manche Sorten sind nicht rein weiß, sondern graulich oder gelber und enthalten dann Kohle, Eisen, Tonerde oder Cadmiumoxyd als Verunreinigungen.

Der wertvollere und deckendere Bestandteil dieser Farbstoffe ist das wasserfreie Schwefelzink. Sie werden daher nach dem Gehalte an diesem gehandelt (E. Kochs und E. Seyfert, Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, 802). Bei Lithopon ist wie beim Zinkweiß die Siegelbezeichnung eingeführt. Doch bezieht sich diese hier nicht auf rein physikalische Qualitätsunterschiede, sondern auf solche im Prozentgehalte an Zinksulfid, welcher der Wertmaßstab ist. Jedem Siegel entspricht also innerhalb bestimmter Grenzen (ca. 1 %) ein bestimmter Gehalt an ZnS.

Lithopon	Grünsiegel	enthält	ca.	33 %	ZnS
,,	Rotsiegel	,,	,,	30 %	,,
,,	Weißsiegel	,,	,,	26 %	,,
,,	Blausiegel	,,	,,	22 %	,,
,,	Gelbsiegel	,,	,,	15 %	,,

Es scheint indessen die Siegelung vielfach eine willkürliche zu sein, da ein Fabrikat von 30 % ZnS von der einen Fabrik als Rotsiegel, von einer anderen als Grünsiegel bezeichnet wird. Daher ist auch hier die Aufstellung von Normen erwünscht. Naturgemäß sind die verschiedenen Marken von Lithopon wegen der ungleichen Mengenverhältnisse der beiden Bestandteile von ungleicher Deckfähigkeit.

Analyse. Bei der Analyse von Lithopon kommen neben den Hauptbestandteilen Schwefelzink und Baryumsulfat als durch die Art der Fabrikation bedingte Nebenbestandteile Zinkoxyd, bzw. Zinkcarbonat, Zinkoxychlorid, Zinkoxysulfat und Zinksulfat vor, dann Baryumcarbonat und Schwefelbaryum (vgl. H. Wolff. Farbenztg. 15, 1859; 1910). Als technische Verunreinigungen finden sich vor: Eisenoxyd, Tonerde, Kalk, Magnesia. Kupfer und Kohle. Die quantitativen Analyse hat die Prüfung auf die genannten Bestandteile vorauszugehen. (Vgl. auch: Ch. Coffignier, Chem.-Ztg. 26, Rep. 229, 297; 1902.)

I. Zinkbestimmung. a) Gewichtsanalytisch. Nach P. Drawe (Zeitschr. f. angew. Chem. 15, 174, 229, 297; 1902) bestimmt man zunächst die Gesamtmenge des als Sulfid, Oxyd, Oxysulfat usw. vorhandenen Zinks nach folgender Weise: 1—1½ g der fein zerriebenen Probe werden in einem ca. 200 ccm fassenden Becherglase abgweogen,

---

[1]) Vgl. J. Fr. Sacher. Farbenztg. 15, 1543; 16, 542 und Meister, ebenda 15, 1652.

mit 10 ccm Salzsäure von spez. Gewicht 1,19 angerührt und mit einer Messerspitze chlorsauren Kaliums versetzt; dann wird auf einem kochenden Wasserbad etwa die Hälfte der Salzsäure abgeraucht, die Lösung darauf mit heißem Wasser verdünnt, mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt (um die Unlöslichkeit der Baryumionen zu erhöhen), darauf mittels Dekantation durch ein Filter vom Rückstande getrennt. und bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen. Das Filtrat wird in einer Porzellanschale von ca. 500 ccm Inhalt, über welcher ein umgekehrter Trichter befestigt ist, zum Sieden erhitzt und durch tropfenweisen Zusatz von Sodalösung zunächst die Säure neutralisiert, dann das Zink als Carbonat gefällt. Durch Abfiltrieren, Auswaschen und Glühen bestimmt man das Zink als Oxyd.

Die Ermittlung des als Sulfid vorhandenen Zinks geschieht nach Entfernung des Zinkoxyds bzw. -carbonates durch 1½ stündiges Digerieren von 1—1½ g Lithopon mit 1 proz. Essigsäure bei Zimmertemperatur, Auflösen des erhaltenen Rückstandes wie oben und Bestimmung des Zinks als Oxyd. Aus der Differenz der ersten und zweiten Zinkbestimmung erhält man die Menge des Zinkoxyds bzw. -carbonats oder des als Oxydsalz vorhandenen Zinks. Dann folgt eine Kohlensäurebestimmung nach bekannten Methoden.

Kochs und Seyfert (Zeitschr. f. angew. Chem 15, 802; 1902) bestimmen das Zink durch Fällung mit Schwefelammon. 5 g Lithopon werden in einem ½-Literkolben mit 100 ccm Salzsäure (spez. Gewicht 1,12) erhitzt, bis der Schwefelwasserstoff verjagt ist; nach dem Erkalten füllt man zur Marke auf und fällt 100 ccm des Filtrats in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelammon oder Schwefelnatrium bei 50 bis 70° und wägt als ZnO. Zeigt sich beim Zusatz des Ammoniaks ein Niederschlag von Eisen oder Tonerde, so löst man das gewogene ZnO in Salzsäure und bestimmt in der Lösung diese Verunreinigungen.

Die in Essigsäure löslichen Zinkverbindungen werden bestimmt, indem 5 g Lithopon in einem ¼-Literkolben mit 100 ccm verdünnter 5 proz. Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit digeriert werden. Dann wird zur Marke aufgefüllt, durch ein doppeltes Filter gegeben und in 200 ccm das Zink gefällt.

In manchen Sorten Lithopon konnten bis zu 12 % Zinkoxyd bzw. -carbonat nachgewiesen werden.

b) Maßanalytisch. Nach Amsel (Zeitschr. f. angew. Chem. 15, 174; 1902). 50—75 ccm der salzsauren vom Baryumsulfat abfiltrierten Lösung werden mit 1 ccm 10 proz. Eisenchlorid und 20 ccm einer 40 proz. Lösung von neutralem weinsauren Kali versetzt; dann wird mit Ammoniak neutralisiert und gekocht. Wenn die Lösung nicht klar ist, gibt man noch Ammoniak hinzu. Hierauf wird die Lösung so lange mit einer eingestellten Calciumferrocyanidlösung versetzt, bis alles Zink ausgefällt ist, was daran erkannt wird, daß ein Tropfen auf einer weißen Porzellanplatte mit einem Tropfen konz. Essigsäure versetzt eine sofortige Blaufärbung (Berlinerblau) zeigt. Das Zinkoxyd bzw. -carbonat bestimmt Amsel wie oben durch Extrahieren mit 5 proz. Essigsäure.

Die maßanalytische Methode der Zinkbestimmung im Lithopon hat den Vorteil der Zeitersparnis.

II. Bestimmung des Zinksulfids aus dem Sulfidschwefel. a) Gewichtsanalytisch. Diese Bestimmung führt P. Pooth (Farbenzeitung 14, 1986; 1909) nach Jannasch durch Erhitzen des Lithopon im Bromdampf und Auffangen des gebildeten Bromschwefels in verdünnter Salzsäure aus. Das Brom wird durch einen Kohlensäurestrom über das in einem Schiffchen im Glasrohr befindliche Lithopon geleitet.

Bei Anwesenheit von Baryumsulfid, das im Lithopon äußerst selten vorkommt, empfiehlt J. F. Sacher (Farbenztg. 15, 1810; 1910), die Probe vor der Bestimmung des dem Zinksulfid zugehörigen Schwefels mit Wasser zu extrahieren. J. F. Sacher (l. c.) wendet zur Bestimmung des Sulfidschwefels die Methode von Harding (Ber. 14, 2085) und Treadwell (Ber. 25, 2377) an, deren Prinzip auf der vollständigen Überführbarkeit von Sulfidschwefel durch konz. Salzsäure und Zinn in Schwefelwasserstoff beruht, der in ammoniakalischer Wasserstoffsuperoxydlösung zu Schwefelsäure oxydiert wird. Der angewendete Apparat besteht aus einem zylindrischen Glasgefäß von ca. 20 cm Länge und 2 cm Weite, das durch einen mit Zweiwegehahn, einem Gaszuleitungs- und -ableitungsrohr und einer Trichterröhre versehenen Glasstopfen luftdicht verschließbar ist. Hieran schließt sich die Absorptionsröhre mit ammoniakalischem Hydroperoxyd. Bei der Ausführung der Bestimmung bringt man 1—2 g reinstes Zinn in den Apparat, dann die in Stanniol verpackte Einwage (0.5—1 g) und darüber noch eine Schicht Zinn, füllt durch den Trichter konz. Salzsäure ein, schließt das Gefäß durch Drehen des Hahns und erhitzt zum Kochen der Salzsäure im Ölbad. Wenn das Zinn gelöst ist, verbindet man das Zersetzungsgefäß mit einem Wasserstoffapparat und leitet die letzten Reste des Schwefelwasserstoffs in das Absorptionsgefäß. Das dort vorhandene Ammoniumsulfat wird mit Chlorbaryum gefällt.

Zur Bestimmung des Baryumsulfates im Rückstande gibt Sacher eine Korrektur an, da die Resultate infolge teilweiser Lösung desselben in der Zinnchlorürsalzsäure um ca. 0,7 % zu niedrig ausfallen, indem er den Inhalt des Zersetzungsgefäßes in einem Kolben mit Wasser auf 300 ccm verdünnt, mit einigen Kubikzentimetern einer 10 proz. Baryumchloridlösung versetzt, aufkocht und längere Zeit in der Kälte stehen läßt. (Vgl. Chem.-Ztg. 33, 941; 1909.)

b) Maßanalytisch. H. Wolff (Farbenztg. 15, 1859; 1910) weist zunächst auf die Fehlerquellen der Differenzmethode der Bestimmung des Gehaltes an Zink, sodann auf die Unbequemlichkeit der Zinkfällungen als Sulfid und Carbonat hin. In letzterem Falle wird, sobald Kalk zugegen ist (bei Lithopon Gelbsiegel), dieser mit dem Zink gefällt. Wolff empfiehlt daher die Fällung des letzteren mit Schwefelwasserstoff aus schwach saurer Lösung. Hiergegen haben die auf Oxydation des Sulfidschwefels beruhenden Methoden den Vorteil der direkten Methode. Immerhin hätten auch diese den Nachteil, bei Anwesenheit von Sulfaten (Zinksulfat, Gips usw.) die Bestimmung der präformierten Schwefel-

säure notwendig zu machen, und werden dadurch zu indirekten. Diesen Nachteilen werde durch die maßanalytische Methode auf jodometrischem Wege begegnet. Wolff entfernt etwa vorhandenes Baryumsulfid durch Kochen der abgewogenen Probe mit 2 proz. Essigsäure. Das so behandelte Lithopon wird in einem 200-ccm-Kölbchen, das mit Hahntrichter und Ableitungsrohr versehen ist, mit $^1/_2$ bis 1 g Soda gemischt und durch den Trichter Salzsäure gegeben. Die entwickelte Kohlensäure verdrängt die Luft und verhindert die Oxydation des Schwefelwasserstoffs. Durch Kochen wird dieser in die Vorlagen zweier Peligotröhren getrieben, die 50 bzw. 2—3 ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung enthalten. Nach Vereinigung beider Lösungen wird mit $^1/_{10}$ Thiosulfatlösung zurücktitriert. 1 ccm verbrauchter Jodlösung entspricht 4,873 mg Zinksulfid. Bei Kontrollbestimmungen oder, falls man den Gehalt der Probe an Zinksulfid ungefähr kennt, schon bei der ersten Bestimmung verteilt man die 50 ccm Jodlösung, statt sie nur in die Peligotröhren zu geben, im Entwicklungskolben und in diesen derart, daß etwa $^9/_{10}$ des Schwefelwasserstoffs schon im Momente der Entstehung zersetzt werden. Man arbeitet mit einem großen Überschuß an Jod (bei Lithopon Rotsiegel 0,3—0,4 g).

Die Methode hat den Vorteil der schnellen Ausführbarkeit und gibt nach Wolff sicherere Resultate als die der doppelten Zinkbestimmung, besonders bei Anwesenheit von Zinkoxychlorid, das auch von 5 proz. Essigsäure nicht restlos gelöst wird, sondern erst beim Kochen mit 10—15 proz. Säure. In diesem Falle, und wenn Oxysulfate vorhanden sind, ergibt nach Wolff die Methode der doppelten Zinkbestimmung bis zu 2 % zu niedrige Werte.

Um ein richtiges Bild von der Zusammensetzung des Lithopon und besonders der Verteilung des Zinks zu erhalten, verfährt man nach Wolff bei der qualitativen Analyse derart, daß man die Substanz nacheinander mit kalter, dann mit heißer 3 proz. Essigsäure, hierauf mit heißer 10 proz. Essigsäure und schließlich mit Salzsäure behandelt.

III. Das Baryumsulfat wird direkt durch Wägung des bei der Zersetzung des Lithopon mit Salzsäure erhaltenen Rückstandes bestimmt, event. unter Berücksichtigung der teilweisen Löslichkeit in dieser (Wolff). Außerdem ist die Bestimmung des Wassergehaltes auszuführen, der nicht mehr als 0,2—0,3 % betragen soll.

Lichtechtheit. Die Frage der Lichtechtheit des Lithopon gewinnt nach den über die Wirkung des Zinkweiß auf Farbstoffe im Lichte gemachten Beobachtungen ganz besondere praktische Bedeutung. Lithopon vergraut im Lichte, wie schon Phipson im Jahre 1880 beobachtete. Die Reaktion ist reversibel und findet unter Glas schwächer statt. Sie ist also teilweise durch ultraviolette Strahlen verursacht (Vgl. dagegen O. Lehmann, Molekularphysik, 1888. I, S. 240). Die Träger der Lichtunechtheit des Lithopon scheinen noch nicht bekannt zu sein. Sie werden teils in vorhandenen Zinkionen oder anderen Salzen (Alberti, R. Steinau, Ostwald und Brauer), teils im Zinksulfid, sofern es wasserhaltig ist (de Stucklé), teils im Zinkoxyd und in den basischen Zink-

salzen gesucht. Nach Ostwald verhält sich die Graufärbung des Lithopon, so, als ob sie von fein verteiltem metallischen Zink herrührte (Church-Ostwald, S. 147). Ob diese reversible Lichtreaktion teilweise oder ganz irreversibel werden kann, scheint noch nicht bekannt zu sein.

Verhalten in Mischung mit bleihaltigen Farbstoffen. Die Beständigkeit der Lithoponsorten gegen Bleiweiß scheint von ihrer Qualität abzuhängen. Ein Gemenge von Lithopon Grünsiegel und bleizuckerfreiem Bleiweiß änderte in Wasser angeschlämmt innerhalb 2 Jahren den Ton nicht, während ein anderes, eine schlechtere Sorte enthaltendes Gemenge in 14 Monaten an der dem Lichte zugewendeten Seite schwarzfleckig geworden war. Es trat also auch hier keine chemische Wechselwirkung im eigentlichen Sinne ein, sondern eine durch Lichtwirkung örtlich beschleunigte. Bei Belichtung heller Ausmischungen von Lithopon Grünsiegel mit Teerfarbstoffen wurde beobachtet, daß diese die Lichtechtheit derselben nicht wie das Zinkweiß beeinträchtigen, sondern wahrscheinlich ebensowenig herabsetzen wie Kreide, Spat und Bleiweiß. Dagegen wurde wiederholt Vergrauen derartiger Mischungen mit Lithopon Grünsiegel bemerkt. Es scheint sich also noch unechtes Lithopon im Handel zu befinden.

Sulfopon von Steinau (DRP. 74591) wird erhalten durch Fällen einer Schwefelcalciumlösung mit Zinksulfat bei 44° C und Erhitzen des entstandenen Gemenges von Zinksulfid und Calciumsulfat auf 250—300°. Seit einigen Jahren werden weiße Farben aus künstlich hergestelltem Schwefelzink dargestellt. Nach J. Cl. A. Meyer in Lyon ist dieses noch deckender als Bleiweiß. Er fand, daß bei Gegenwart von Bleisalz (ca. 2 %) das Eisen in Zinklaugen durch Schwefelwasserstoff zusammen mit dem Blei ausfällt, und man so reine Zinklösungen zur Fällung mit SH_2 erhalten kann. Das gefällte Schwefelzink wird dann entwässert. DRP. 192 531 vom 25. Aug. 1906. Ein sehr fein verteiltes und daher gut deckendes Schwefelzink gewinnt de Stucklé nach DRP. 167 172 vom 19. Febr. 1904 durch Fällung desselben unter gleichzeitiger Entwicklung von Wasserstoff aus metall. Zink und Ätzbaryt oder durch Fällung des ZnS an der negativen Elektrode eines elektrolytischen Bades. DRP. 167498 vom 14. Aug. 1904. Vgl. auch DRP. 171 872 vom 23. März 1904.

III. Graue Farbstoffe.

A. Natürliche: Schiefergrau, Steingrau, Silbergrau, Mineralgrau wird durch Vermahlen und Schlämmen des grauen Tonschiefers erhalten, der sich hauptsächlich in der Eifel, am Rhein usw. findet. Es ist ein feines gelblich oder rötlich graues Pulver, das wegen seiner Eigenschaft als Ölfarbe sehr hart einzutrocknen als Grundierfarbe (Saxogenfarben), zur Herstellung von Spachtelkitt und Ölkitt verwendet wird. Auch diese natürliche Farbe wird häufig durch ein Gemenge von weißem Ton, Schwarz, Ockern und Ultramarin nachgeahmt.

Zinksulfidgrau, Zinkblende, Galmeiweiß. Für gewerblichen Ölanstrich, besonders von eisernen Brücken usw., kommt seit längerer

Zeit unter diesen Namen gepulverte derbe Zinkblende in den Handel. Auch diese Farbe wird künstlich zusammengestellt, indem u. a. Lithopon mit Kohleschwarz, Ultramarin und Ockern getönt wird, um den lichtgelblichgrauen Ton des natürlichen Zinksulfidgraus zu erreichen. Dieses ist von ersteren Präparaten leicht daran zu erkennen, daß es beim Behandeln mit heißer Salzsäure seinen Ton zunächst nicht merklich verändert, während er bei den Kunstprodukten infolge Zerstörung des Ultramarins umschlägt. Im weiteren Verlaufe des Erhitzens löst sich das Naturprodukt unter starker Entwicklung von Schwefelwasserstoff völlig, oder unter Hinterlassung eines geringen Rückstandes von Kieselsäure auf, während im anderen Falle das mit Kohle gemengte Baryumsulfat hinterbleibt.

B. Künstliche: Zinkgrau. Mit diesem Namen bezeichnete man ursprünglich den bei der Verhüttung der Zinkerze entstehenden Zinkstaub, welcher gegen 98 % metallisches Zink enthält. Er eignet sich wegen des harten Trocknens in Öl besonders als Anstrichfarbe auf Eisen und schützt auch das Eisen gut vor Rost. Diese relativ teure Farbe wird teilweise durch die grauen durch Kohle gefärbten Zinkoxyde zu ersetzen gesucht, welche Abfallprodukte der Zinkweißfabrikation bilden. Sie kommen unter Namen wie Diamantgrau, Silbergrau, Platingrau im Handel vor, werden aber auch künstlich hergestellt, wie bei Zinksulfidgrau erwähnt. Die Unterscheidung dieser Produkte von echtem Zinkgrau ist schon durch das verschiedene spez. Gewicht möglich, andernfalls durch Bestimmung des Zinkgehaltes bzw. den Nachweis eines in Säuren unlöslichen Rückstandes.

IV. Gelbe Farbstoffe.

Die gelben Ocker.

Beinamen: Ocker, gelbe Erde, Amberger Erde, Oxydgelb, Chinesisch Gelb, Chamoix.

Die typischen natürlichen Ockerarten sind Verwitterungsprodukte eisenhaltiger Urgesteine, deren einer Bestandteil Feldspat ist. Dieser wird durch den Verwitterungsprozeß zu Ton aufgeschlossen. Sie stellen also durch Eisenoxydhydrate und auch Tonerdehydrat gefärbte Tone dar und gehören demnach zu den natürlichen Substratfarben. Doch gibt es vereinzelt gelbe Erden, die keinen Ton oder nur Spuren davon enthalten, wie die Oberebersbacher Ocker, ocre de ru (Steinocker) usw. Die Färbung der Ocker hängt von der Menge der enthaltenen Eisenoxydhydrate bzw. geringen Mengen von Manganoxyden (Dunkelocker) ab. Man hat die typischen Ocker von der Sienaerden zu unterscheiden. Erstere sind infolge des Tongehaltes mehr oder minder deckend. Letztere sind wegen des Fehlens oder des geringen Gehaltes an Ton und des hohen Wassergehaltes des färbenden Prinzips Lasurfarben und werden fälschlich zu den Ockern gezählt. Die Deckfähigkeit der natürlichen und auch der künstlichen Ocker (s. Marsgelb) ist außerdem abhängig von dem Wasser-

gehalte der vorhandenen Eisenoxydhydrate. Diese kommen in der Natur nicht ausschließlich als Orthohydrat $Fe_2O_3 + 3\ H_2O$ vor, das die höchste Lasurfähigkeit besitzt [1]). (Vgl. Guignetgrün.) Die Farbe der Ocker variiert je nach der Menge des Tones und dem Wassergehalt des Eisenoxydhydrats sowie der Beimengungen an Manganoxyden vom hellsten Gelb, Goldgelb bis Braungelb (Lichtocker, Goldocker, Satinober, Mittelocker, Dunkelocker, Bronzeocker, Braunocker, Rehbraun).

Die Aufbereitung zum Zwecke der Verwendung als Anstrich-Malerfarben usw. beschränkt sich auf die Vornahme des Pochens, eines Schlämmprozesses, des Siebens, Trocknens, Mahlens auf Kollergängen usw. Für Künstlerzwecke kommen nur die schönsten Sorten in Verwendung. Auf die Ocker sind die Reinheitsbegriffe, wie sie bei den künstlichen mineralischen Grundfarben Anwendung finden, nicht auszudehnen, da sie ausschließlich der erwähnten Ausnahmen wechselnde Gemische der färbenden Bestandteile mit dem Substrate sind. Demgemäß beschränkt sich die chemische Analyse hier auf die Angabe der Gemengteile, und hat die Angabe der quantitativen Zusammensetzung nur in besonderen Fällen Wert.

Nicht alle Ocker, besonders jene für Anstrichzwecke, kommen im „naturechten" Zustande in den Handel. Besonders die bräunlicheren Sorten werden durch Zugabe von weißen Substraten wie Spat, Kreide, Blanc fixe, Lithopone heller bzw. mit Chromgelb usw. brillant ergefärbt [2]). Letztere Ocker sind, falls sie die Bezeichnung „Chromocker" [3]) tragen, hinreichend gekennzeichnet. Sie sollen infolge der Erhöhung ihrer natürlichen Trockenfähigkeit als Ölfarben durch diesen Zusatz sich besonders als rasch trocknende Fußbodenfarben eignen.

Analyse. Die qualitative Analyse der Ocker dient hauptsächlich zur Ermittlung der Anwesenheit von bituminösen Bestandteilen durch Erhitzen im Rohr, des Vorhandenseins von basischen Sulfaten bei der gleichen Probe durch Nachweis der sauren Reaktion des abgegebenen Wassers und zur Erkennung der Anwesenheit von Kreide beim Behandeln mit Salzsäure. Die Anwesenheit von Kreide in Ockern ist insofern nachteilig, weil sie dann im gebrannten Zustande als Ölfarben besonders für Anstrich im Freien wenig haltbar sind, indem der gebildete Ätzkalk mit dem Öle eine durch Wasser leicht hydrolisierbare Seife liefert, wodurch der Anstrich rasch zerstört wird. Als akzessorischer Bestandteil kommt in Ockern ausnahmsweise auch Baryt vor. Durch den Brennprozeß geht die Farbe der Ocker infolge Bildung von Eisenoxyd in Rot über, das je nach dem Gehalt an Eisen bzw. Mangan verschieden nuanciert ist. Gleichzeitig wird hierdurch die Deck- und Trockenfähigkeit als Ölfarbe erhöht.

---

[1]) Vgl. Limonit $2\ Fe_2O_3 + 3\ H_2O$; Xanthosiderit (Gelbeisenstein) $Fe_2O_3 + 2H_2O$; Goethit (Nadeleisenerz) $Fe_2O_3 + H_2O$; Turgit $2\ Fe_2O_3 + H_2O$.

[2]) Vgl. Gg. Zerr und Dr. Rübenkamp, Handb. d. Farbenfabrik, S. 541.

[3]) Wiewohl der Name „Chromocker" ursprünglich eine grüne Erdfarbe bezeichnete.

Sienaerden.

Terra di Siena, italienische Erde, Mahagonibraun, Acajoubraun.

Alle diese Erden unterscheiden sich von den typischen Ockern durch höheren Eisen- und Wassergehalt sowie durch das Fehlen oder starke Zurücktreten des Tones, an dessen Stelle Kieselsäure tritt [1]). Dieser Verschiedenheit in der chemischen Zusammensetzung entsprechen physikalische und maltechnische Eigenschaften, wodurch sich die Sienaerden auf das bestimmteste von den Ockern unterscheiden, wie tiefere Töne und ausgesprochene Lasurfähigkeit. Sie unterscheiden sich schon äußerlich von den erdigen und pulverigen Ockern, da sie gelbbraune bis dunkelbraune harte Stücke mit muscheligem Bruche bilden. Zur Unterscheidung von Sienaerden und typischen Ockern kocht man gleiche Mengen beider mit konz. Salzsäure bis zur Zersetzung, bringt mit Wasser auf gleiche Volumina und läßt absitzen. Die Sienaerden bilden dann dunkelgelbe bis braungelbe Lösungen mit relativ geringem halb durchsichtigen gelatinösen Bodensatz (Kieselsäure); die Ocker hellgelbe Lösungen mit starkem undurchsichtig weißen Bodensatz (Ton).

Mahagonibraun und Acajoubraun sind nach Gentele, Lehrbuch der Farbenfabr., III. Aufl. 1909, Bd. I, S. 137 geglühte, naß gemahlene, in Stücke geformte und getrocknete Sienaerden. Acajoulack ist Acajoubraun, auf dem organische Farbstoffe niedergeschlagen sind.

Die Sienaerden werden meist in der Kunst- und Dekorationsmalerei als Lasurfarben, besonders für Holzlackierung verwendet. Durch Brennen werden sie wie die Ocker deckender. Die Licht- und Luftbeständigkeit der Ocker und Sienaerden ist unbeschränkt, ebenso die Mischbarkeit.

Das Nachdunkeln der Ocker und besonders der ungebrannten Siena in Öl rührt wahrscheinlich von der spurenweisen Löslichkeit in fetten Ölen her, nach anderen Angaben von der allmählichen Abnahme des Wassergehaltes des Eisenoxydhydrates, wodurch dunkler gefärbte Partialhydrate entstehen. Die dunkel gefärbte Lösung tritt durch Kapillarwirkung nach einiger Zeit an die Oberfläche der Farbschicht.

Die Verträglichkeit in Mischung mit anderen Farben ist unbeschränkt.

Untersuchung von Erdfarben auf Arsen.

C. Fischer (Arb. Kais. Ges.-A. 19, 672; Chem. Zentralbl. 1903, I, 995) untersuchte Erdfarben auf Arsen und benützte hierfür die Methode von Mayrhofer, bei welcher das entwickelte AsH_3 in eine $^1/_{100}$ N.-Ag-Lösung geleitet und schließlich mit $^1/_{100}$ N.-Rhodanlösung das nicht

---

[1]) Die Oberebersbacher Ocker enthalten nur sehr geringe Mengen Kieselsäure und bestehen bis zu 97 % aus Eisenoxydhydraten.

verbrauchte Silber zurücktitriert wird. Von 27 dem Verkehr entnommenen Proben zeigten 13 im Marshschen Apparat keinen Arsenspiegel, 10 Proben einen ganz schwachen, durchsichtigen Arsenspiegel, der unter 0,01 % As_2O_3 anzeigte, 4 Proben gaben einen starken, undurchsichtigen Arsenspiegel.

Künstliche Ocker.

Marsgelb, Eisengelb, Sideringelb.

Diese von George Field erfundenen gelben Eisenfarben werden nach der einen Methode dargestellt, indem man Eisenvitriol in Wasser zu 8° Bé löst, die Lösung in Steintöpfen erwärmt und Zinkblechstreifen einlegt. Der sich abscheidende Niederschlag bildet nach dem Auswaschen und Trocknen ein hellgelbes ockerfarbiges, im Tone dem dunklen Neapelgelb ähnliches, außerordentlich zartes Pulver. Dunklere rostgelbe Sorten sollen durch Verwendung von Eisenchlorid an Stelle von Eisenvitriol erhalten werden. Nach dem anderen Verfahren fällt man eine aus gleichen Teilen Eisenvitriol und Alaun bestehende Lösung mit Soda [1]), wäscht den Tonerdeeisenniederschlag sorgfältig aus und trocknet bei mittleren Temperaturen. Diese Farbstoffe sind offenbar ebenfalls Partialhydrate des Eisenoxyds; daher ihre Deckwirkung. Durch Brennen erhält man künstliche Ocker, die unter dem Namen Marsorange, Marspurpur und Marsviolett bekannt sind. Die nach der ersten Methode hergestellten Farben sind zinkhaltig; die letzteren tonerdehaltig. Sie sind teurer als die natürlichen Ocker und werden fast nur als Künstlerfarben verwendet. Sie dürfen keine basischen Sulfate enthalten. Unter dem Namen Sideringelb kommt eine hellorangegelbe Farbe in ein den Handel, welche basisch chromsaures Eisenoxyd ist.

Es wird von Mierzinski als besonders verwendbar zum Wasserglasanstrich bezeichnet. Doch wird es wenig angewendet. Über Lichtechtheit und Verträglichkeit ist Nachteiliges nicht bekannt.

Auripigment (As_2S_3)

Beinamen: Königsgelb, Rauschgelb, Operment

Realgar (As_2S_2)

Beinamen: Roter Arsenik, Rauschrot, Rubinschwefel, Rotglas, Chinagelb, Spanischgelb, Persischgelb

sind zwei in der Natur vorkommende Schwefelverbindungen des Arsens, die auch beim Rösten arsen- und schwefelhaltiger Kiese als Nebenprodukte gewonnen werden und schon im frühen Mittelalter als Malerfarbstoffe Verwendung fanden. Es waren auch ihre Giftigkeit, Veränder-

[1]) Nach Mierzinski. Der Niederschlag muß, nach der Vorschrift hergestellt, Eisenoxydulhydrat enthalten und kann erst durch Oxydation an der Luft das Gelb liefern.

lichkeit im Lichte und Unverträglichkeit mit gewissen anderen Farben frühzeitig bekannt. Die Erkennung dieser Farbstoffe erfolgt leicht durch ihre Flüchtigkeit beim Erhitzen für sich, den Arsengeruch beim Erhitzen auf Kohle und den Arsennachweis nach Fresenius-Babo.

Neapelgelb.

Antimongelb, Parisergelb.

Zusammensetzung. Das Neapelgelb ist im wesentlichen basisch-pyroantimonsaures Blei mit wechselnden Mengen von Bleioxyd oder freier Antimonsäure. Das neutrale Bleiantimoniat ist weiß und wird beim Erhitzen unter Übergang in das Pyroantimoniat gelb.

Im Handel befinden sich zwei Sorten: eine helle und eine dunkle. Die Farbe des hellen Neapelgelb kann, wenn sie von überschüssigem Bleioxyd herrührt, durch Ausziehen mit verdünnter Salpetersäure verbessert werden. Neben dem Mischungsverhältnis der Bestandteile hängt der Ton des Neapelgelb auch von der angewendeten Temperatur ab und steht im umgekehrten Verhältnis dazu. Es hat, wie aus Obigem hervorgeht, keine konstante prozentische Zusammensetzung. Die helleren mit Zinkoxyd usw. hergestellten Sorten können als Substratfarbstoffe gelten, deren farbiger Hauptbestandteil Bleipyroantimoniat neben Bleioxyd ist. Außer Blei und Antimon findet man in allen echten Neapelgelb wechselnde Mengen von Chlor, das als basisches Chlorblei (Mineralgelb, Turners Patentgelb, Kasselergelb) vorhanden ist [1]). Dieses bildet hier keine künstliche Zutat oder Verfälschung. Es entsteht vielmehr durch Umsetzung des Zuschlages Kochsalz mit den Bleiverbindungen, welche zur Darstellung der Farbe dienen.

Analyse. Zur Ermittlung und Bestimmung der Hauptbestandteile schmilzt man das Neapelgelb mit kalzinierter Soda und Schwefel und laugt die Schmelze aus. Der schwarze Rückstand enthält das Blei als Sulfid und event. Zink. Die gelbe Lösung besteht aus sulfantimonsaurem Natron, event. gemischt mit sulfozinnsaurem Natron. Das Blei wird nach Entfernung des Zinks als Sulfid nach Rose bestimmt; das Antimon als Pentasulfid; bei Anwesenheit von Zink elektrolytisch nach W. v. Miller und Kiliani, Lehrbuch der analyt. Chemie, 4. Aufl. 1900, S. 255.

In seltenen Fällen kommen Verfälschungen des Neapelgelb mit Chromgelb oder Chromorange vor. Beim Erwärmen der Farbe mit Salzsäure entsteht dann eine grüne Lösung.

Seit langer Zeit wird besonders in England und Holland die Nuance des echten Neapelgelb durch Mischungen aus orangefarbigem Cadmiumgelb mit Zinkweiß, seltener Bleiweiß, nachgeahmt und diese Mischfarbe unter der falschen Substanzbezeichnung Naples Yellow in den Handel gebracht. (Schützenberger, Die Farbstoffe, 1868, S. 245.

[1]) Vgl. Gentele, Lehrb. d. Farbenfabrikation, II. Aufl., S. 207.

Church, l. c., S. 158.) Abgesehen von der Unzulässigkeit der Bezeichnung dieses Gemenges als Neapelgelb, ist seine Verwendung in der Kunstmalerei und besonders Aquarellmalerei wegen der erwähnten Eigenschaften des Zinkweiß zu widerraten.

Unter dem Namen Antimongelb kam früher ein mit Neapelgelb verwandter Farbstoff vor, der ein Gemenge von Oxychloriden, von Wismut und Blei mit Bleiantimoniat war. (Schützenberger, S. 246 und Church, S. 159.)

Echtes Neapelgelb ist eine starke Deckfarbe, vollkommen wetterbeständig; also als Kalkfarbe verwendbar. Außerdem ist es glühbeständig; daher auch als Porzellanfarbe verwendet. Dagegen ist es wie alle Bleifarbstoffe empfindlich gegen Schwefelwasserstoff; doch geht die Färbung durch Belichtung oder Wasserstoffsuperoxyd wieder zurück. Neapelgelb wird wegen des relativ hohen Preises meist als Künstlerfarbe verwendet.

Lichtechtheit unbeschränkt. Verhalten in Mischung: Gemenge von Neapelgelb mit Zinkgelb, Barytgelb und Zinkgrün dunkeln nach einiger Zeit nach.

Kasselergelb.

Beinamen: Turners Gelb, Mineralgelb, Patentgelb, Parisergelb, Montpelliergelb, Englisches Gelb, Veronesergelb.

Basisches Chlorblei, von wechselnder Zusammensetzung, häufig der Formel $PbCl_2 + 7\, PbO$ entsprechend. 10 Teile Mennige und 1 Teil Salmiak werden bis zum Schmelzen erhitzt, wobei sich auf dem Boden des Tiegels metallisches Blei abscheidet, während sich darüber das gelbe Bleioxyd-Chlorblei befindet. Für die Emailmalerei bereitet man sich ein tonerdehaltiges Kasselergelb, indem man gleiche Teile Bleiweiß, Salmiak und Alaun in einem Schmelztiegel erhitzt. Das Kasselergelb ist durch das Chromgelb zum Teil verdrängt.

Das (häufig wechselnde) Verhältnis des Chlorbleis zum Oxyd wird bestimmt, indem man die Farbe unter Vermeidung von Chlorentwicklung in verdünnter Salpetersäure und sehr viel warmem Wasser löst, mit Silberlösung fällt und aus dem Chlorsilber das vorhandene Chlorblei berechnet.

Das Kasselergelb, welches wegen seiner Unbeständigkeit kaum mehr verwendet wird und durch das Chromgelb verdrängt wurde, ist nicht zu verwechseln mit dem

Mineralgelb oder Wolframgelb.

Dieses besteht aus Wolframsäure und wird dargestellt durch Aufschließen des Wolframits mit Soda, Umsetzung des gebildeten woframsauren Alkalis mit Chlorcalcium, Eintragen des gebildeten wolframsauren Kalkes in warme Salz- oder Salpetersäure und Auswaschen der gefällten Wolframsäure. Das Wolframgelb ist je nach der

Art der Reinigung feurig zitronengelb mit Stich ins Grünliche oder orangegelb. Es hat die Eigenschaft, im Lichte schwach zu vergrünen, was von dem Gehalte an Alkali herrühren soll. (Mierzinski, Handb. der Farbenfabrikation, 1898, 1, S. 426.)

Bleiglätte und Massikot.

Beinamen für Glätte: Bleigelb, Goldglätte, Silberglätte, Königsgelb, Neugelb.

Das gelbe Bleioxyd wird als selbständige Farbe kaum mehr verwendet und dient als Massikot hauptsächlich als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Mennige. Die Bleiglätte wird bei dem Silberverhüttungsprozeß als Nebenprodukt erhalten und ist verschieden vom Massikot, was schon durch die rötlichere Farbe erkennbar ist. Sie ist nach Zerr und Rübencamp als geschmolzenes und krystallinisches Bleioxyd zu betrachten, das erst durch Vermahlen in die pulverförmige Handelsform übergeführt werden muß. Bleiglätte ist zur Gewinnung der Mennige ungeeignet, da sie nur schwer weiter oxydiert werden kann. Die Namen Bleiglätte und Massikot bezeichnen also zwei verschiedene Handelsprodukte. Die Darstellung des Massikot geschieht in besonders konstruierten Flammöfen, welche die Oxydation des Bleis zulassen, ohne daß das gebildete Oxyd schmilzt und es in möglichst feiner Verteilung erhalten lassen, die die nachherige Oxydation zu Mennige begünstigt. (Näheres s. u. Mennige.) Die Herstellung aus Bleiweiß ist jetzt weniger üblich. Analyse der Bleiglätte: Bd. 2, S. 679.

Urangelb

wird hergestellt durch Rösten des Uranpecherzes mit Soda und Salpeter, wodurch lösliches Uranoxydnatron erhalten wird, das nach Abscheidung der Verunreinigungen durch Soda mit Schwefelsäure neutralisiert das Urangelb in Form eines zarten hellgelben Pulvers fallen läßt. Dasselbe ist wasserhaltiges Natriumuranat von der Formel $Na_2U_2O_7 + 6\,H_2O$. (Roscoe-Schorlemmer, Ausführl. Lehrbuch d. Chemie 2, 620.) Auf Zusatz von Natronlauge zur Lösung des wie oben erhaltenen. Natriumdoppelcarbonates erhält man einen Niederschlag von dunklerer Farbe, der im Handel orangefarbiges Urangelb genannt wird und durch Glühen in wasserfreies dunkelorangefarbiges Urangelb übergeht. Die Uranfarben werden hauptsächlich in der Porzellanmalerei und zur Herstellung der Urangläser verwendet, welche durch grüne Fluoreszenz ausgezeichnet sind.

Cadmiumgelb und Cadmiumorange.

Cadmiumgelbe kommen im Handel in verschiedenen Nuancen mit den Bezeichnungen Cadmium-Zitron, hell, mittel, dunkel und orange, oder 0—6 bzw. 1—7 vor, wobei die niederste Ziffer den

hellsten Ton bedeutet. Über Darstellung und chemische Zusammensetzung der Handelssorten von Cadmiumgelb finden sich auch in der neuesten Literatur keine eindeutigen Angaben. Es wird u. a. erwähnt, daß sie sowohl auf nassem Wege durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Cadmiumsalzlösungen bzw. durch Fällen mit Schwefelalkalien, wie auch auf trockenem Wege durch Glühen von Cadmiumcarbonat mit Schwefel erhalten werden. Hierbei ist nirgends angegeben, welche Nuancen man auf die eine oder andere Art erhalten bzw. nicht erhalten kann. Man findet ferner vielfach die Behauptung, alle Sorten der auf nassem Wege hergestellten Cadmiumgelbe seien ausnahmslos reines Cadmiumsulfid (CdS). Die ältere Annahme von H. Schiff, Ann. **115**, 74, wonach das Cadmium mehrere Schwefelungsstufen, u. a. ein Pentasulfid bilde, wurde von Follenius, Zeitschr. f. anal. Chemie **13**, 411; 1874, und Gg. Buchner, Chem.-Ztg. **11**, 1087, 1107; 1887 widerlegt. Ferner fand Follenius schon im Jahre 1874, daß durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Cadmiumsalzlösungen chemisch reines CdS überhaupt nicht erhalten werden kann, da es stets bis zu 2 % desjenigen Cadmiumsalzes enthält, aus dem es gefällt ist. Diese technischen Nebenbestandteile des Cadmiumsulfids sind unauswaschbar und sind entweder wie das rote Bleisulfochlorid usw. als Doppelsalze mit CdS vorhanden oder in Adsorptionsverbindung mit diesem. Beim Glühen verflüchtigt sich dieser Anteil als einfaches Cadmiumsalz und bildet einen weißen Beschlag unter Zurücklassung von reinem CdS Alles auf nassem Wege mittels Schwefelwasserstoff dargestellte Cadmiumgelb und Cadmiumorange ist daher nicht als chemisch rein, sondern als technisch rein zu bezeichnen. Es handelt sich hier ferner nicht um Verschneiden, da der vorhandene fremde Bestandteil weder eine absichtliche Zutat noch vermeidlich ist. Die Nuancen der technisch reinen, unverschnittenen Cadmiumsulfide sind von der Darstellungsart abhängig, nämlich: 1. Alle auf trockenem Wege und die auf nassem Wege hergestellten, nachträglich ausgeglühten Cadmiumsulfide haben annähernd gleiche Nuance, ein sehr helles Goldgelb mit Stich ins Ockergelbe und Stumpfe.[1]) Ihre Färbung ist nicht identisch mit jener der hellsten auf nassem Wege hergestellten Sorten wie Cadmium-Zitron oder 0 bis 1. 2. Durch Fällen von Cadmiumsalzlösungen mit Schwefelalkalien wird gewöhnlich nur ein trocken orangegelbes Sulfid erhalten. Der bei solchen Fällungen manchmal zuerst entstehende orangefarbige Niederschlag (wahrscheinlich Oxysulfid) geht beim Stehen rasch in helles Goldgelb über; dieses färbt sich beim Trocknen orange. Der so erhaltene Farbstoff ist nicht CdS, sondern wahrscheinlich das Sulfhydrat Cd(SH)(OH). (A. Eibner, Farbenztg. **13**, 1511, 1549). Diese Sorte von Cadmiumgelb hat die Eigenschaft, in den kolloidalen Zustand überzugehen. Dammer II, 2, S. 498. 3. Die durch

[1]) Die beim Glühen auftretende Verfärbung in Purpurrot verschwindet beim Erkalten und ist daher auf ähnliche physikalische Vorgänge zurückzuführen wie das Gelbwerden des Zinkoxyds, das Dunkeln des Quecksilberoxyds in der Hitze usw.

Fällen von Cadmiumsalzlösungen mit SH_2 bei gewöhnlicher Temperatur bzw. in der Wärme und bei Gegenwart überschüssiger Säure erhaltenen Niederschläge vertiefen sich je nach Konzentration, Temperatur und Säuregehalt der Lösungen schon während des Einleitens des SH_2 und auch beim Auswaschen vom anfänglich hellsten Weißgelb und Zitron bis zum tiefen Orangegelb. Als beständige Töne der trockenen Pulver erhält man nur ein tiefes Goldgelb bzw. helles Orangegelb. Das hellste Zitron und Goldgelb kann auf diesem Wege in trockenem Zustand nicht erhalten werden. Es ergab sich daher die Vermutung, daß diese Sorten auf andere Weise hergestellt werden.

Über die Ursachen der Farbenwandlung des durch SH_2 gefällten Cadmiumsulfides liegen Untersuchungen von Church (1876), Gg. Buchner (l. c. 1887), A. W. Keim, N. von Klobukow (Journ. pr. Chem. **39**, 412; 1887), K. Haushofer (ebenda) und Th. Niederländer (Techn. Mitt. f. Malerei **10**, 424; 1893) vor. Es wurde u. a. festgestellt, daß die spez. Gewichte der helleren Sorten von Cadmiumgelb 3,9—4,5, die der dunklen 4,5—4,8 betragen, ein Verhältnis, das sich auch bei dem natürlichen Schwefelcadmium, dem Greenokit (4,5 bis 5.9), ausdrückt. Von Haushofer wurde ferner festgestellt, daß alle künstlich hergestellten Cadmiumgelbe krystallinisch sind und mit einer Ausnahme (monoklin) dem hexagonalen System angehören. N. von Klobukow nahm auf Grund seiner Untersuchungen bei den verschieden gefärbten Modifikationen des Schwefelcadmiums Isomerie, G. Buchner (l. c.) Polymerie an. Er unterscheidet eine hellgelbe α- und eine orangegelbe β- Modifikation. Die von W. Ostwald am gefällten und krystallisierten Quecksilberoxyd gemachten Beobachtungen lassen es jedoch höchst wahrscheinlich erscheinen, daß man es auch hier mit Farbenerscheinungen der wechselnden Korngröße zu tun hat.

Die hellen Handelssorten von Cadmiumgelb.

Ein Farbstoff, der wie die Cadmiumgelbe in verschiedenen Nuancen erhalten werden kann, mußte um so mehr die Fabrikation dazu anregen, auch seine hellste Modifikation in beständigem Zustande herzustellen, als für die Zwecke der Kunstmalerei und besonders des Dreifarbendruckes die Darstellung möglichst spektralreiner gelber Farbstoffe wünschenswert ist. Vor etwa 20 Jahren wurden aus Frankreich rein zitronengelbe Cadmiumfarben eingeführt, die man teilweise heutzutage noch für reines Cadmiumsulfid hält. Bald darauf erschienen in Deutschland Cadmiumfarben gleicher Nuancen im Handel. Die ersten Untersuchungen über die Zusammensetzung dieser Farben rühren von A. W. Keim[1]) und Gg. Buchner (l. c.) her, welchen solche von Niederländer (l. c.) folgten. Sie ergaben das Resultat, daß keine dieser Sorten von hellstem Cadmiumgelb technisch reines Cadmiumsulfid ist, welches 77,8 % Cadmium und 22,19 % Schwefel enthält. In den älteren dieser Farbstoffe wurden größere Mengen Zink (bis zu 16 %) gefunden; außer-

[1]) Techn. Mitt. f. Malerei 12, Nr. 23, S. 5.

dem Gehalte an Chlorcadmium usw. bis zu 18 %. In den neueren Fabrikaten findet man bis zu 59 % Cadmiumoxalat bzw. 68 % Cadmiumcarbonat, während der Gehalt an CdS auf 36—13 % zurückgeht. Daneben finden sich größere Mengen von Wasser und öfter Ammoniak.[1]) Diese Sorten enthalten also weiße Unterlagen, und zwar die älteren mit der Basis Zink, die neueren deutschen, welche zinkfrei sind, mit Cadmiumoxalat bzw. -carbonat. Zur Beurteilung der Frage der Zulässigkeit der Herstellung dieser Fabrikate, die, wie sich später herausstellte, bezüglich Lichtechtheit und Verträglichkeit den dunkleren und technisch reinen Sorten nachstehen, ist davon auszugehen, daß die Herstellung von technisch reinem trockenen zitronen- bis hellschwefelgelben und wasserfreien Cadmiumsulfid auch heute noch unmöglich ist, sowie daß, wie erwähnt, die Herstellung solcher hellsten Cadmiumfarben einem Bedürfnisse entsprach. Da sie aber ohne Zuhilfenahme weißer Unterlagen (Substrate) nicht möglich war, so sind diese Fabrikate nicht als Verschnittsorten von Cadmiumgelb oder Fälschungen anzusehen, wenn sie auch je nach Art des Substrates bezüglich der Qualität verschieden zu bewerten sind, sondern als Substratfarbstoffe. Die älteren dieser französischen und deutschen Cadmiumfarbstoffe, welche Zink in Form von Hydroxyd oder Sulfhydrat enthalten, haben geringeren Geldwert als die neueren mit Cadmiumoxalat bzw. -carbonat hergestellten und sind unbeständiger als letztere, was wahrscheinlich mit der größeren Labilität des Zinksulfhydrats (Oxydationsfähigkeit) zusammenhängt. Diese Sorten sind jedoch in Deutschland durch die letztgenannten fast völlig verdrängt.

Zur qualitativen Prüfung dieser beiden Sorten erhitzt man nach A. Eibner eine Probe im Glasrohr. Tritt rasch ein starker metallisch glänzender Spiegel auf, so ist Cadmiumoxalat vorhanden, bei dessen Zersetzung sich metallisches Cadmium bildet. Carbonathaltige Präparate geben erst bei langem Erhitzen einen schwachen Spiegel. Die Kohlensäure wird durch Erwärmen der Probe mit verdünnter Schwefelsäure und Einhalten eines mit Barytwasser befeuchteten Glasstabes nachgewiesen. Zinkhaltige Cadmiumfarben erkennt man durch Ausziehen mit warmer Essigsäure und Fällen des Filtrates mit Schwefelammonium. Nach Buchner (l. c.) ist der Gang der qualitativen Untersuchung von Cadmiumfarben folgender:

Technisch reines Cadmiumgelb soll: 1. sich beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure klar und farblos lösen (Abwesenheit von freiem Schwefel, Spat und Chromgelb); 2. keine in Wasser löslichen Bestandteile enthalten; 3. beim Digerieren mit Essigsäure ein Filtrat geben, das durch Kalilauge nicht getrübt bzw. gefällt wird (Abwesenheit größerer Mengen von Zinkverbindungen oder Cadmiumsalzen (Substraten). 4. beim Erhitzen im Rohr oder auf Platinblech purpurrot, beim Abkühlen wieder rein gelb, nicht aber braungelb werden (Ab-

[1]) Zusammenstellung der Analysen in A. Eibner, Malmaterialienkunde, S. 134.

wesenheit von Cadmiumoxysulfid oder -carbonat); 5. beim Digerieren mit Ammoniak ein Filtrat geben, das durch Salzsäure nicht gelb gefärbt wird (Abwesenheit von Arsenverbindungen); 6. beim Erhitzen im Rohr keine beträchtlichen Mengen Wasser, noch statt Schwefliger Säure Ammoniak abgeben und nach Eibner keinen Metallspiegel liefern (Abwesenheit von Cadmium- oder Zinksulfhydrat und Cadmiumoxalat bzw. -carbonat als Substraten). Technisch reines, auf nassem Wege hergestelltes Cadmiumgelb gibt beim Erhitzen im Rohr nur Spuren von Wasser und Schwefliger Säure ab. Über der Probe bildet sich stets ein dünner weißer Beschlag, verursacht durch Absublimieren der beim Fällen des Sulfids mitgerissenen und unauswaschbaren Cadmiumsalze (Chlorid, Sulfat).

Quantitative Analyse: a) technisch reiner Handelssorten. Ist durch qualitative Analyse festgestellt, daß ein Cadmiumsubstratfarbstoff nicht vorliegt, so wird die Probe zur Trennung des Cadmiums vom Zink in Salzsäure gelöst, das Cadmium durch Schwefelwasserstoff gefällt und als Sulfid durch Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrome bestimmt oder das Schwefelcadmium in Sulfat verwandelt und als solches gewogen. Die Bestimmung der Mengen vorhandener Chloride oder Sulfate des Cadmiums kann durch Absublimieren oder Auskochen der Farbe mit Soda aus der Differenz erfolgen. b) Für die Analyse von Substrat- und Verschnittsorten von Cadmiumgelb ist der Gang der Analyse jeweils auf Grund der Resultate der qualitativen Vorprüfung festzusetzen. Es kommen hier weiter in Betracht Bestimmungen von: Wasser, Kohlensäure, Oxalsäure, Schwefel, Ammoniak und von Oxydhydraten des Zinks und Cadmiums. Letztere werden durch Digerieren der Farbstoffe mit verdünnter Essigsäure ausgezogen und in beschriebener Weise bestimmt. Verschnitt mit Spat, Chromgelb usw. kommt bei Cadmiumgelb äußerst selten in Betracht.

Eigenschaften: Die technisch reinen Sorten von Cadmiumgelb (mittel, dunkel und orange) sind ausgesprochene Deckfarben. Die hellsten decken dagegen, da sie Substrate von geringerer Lichtbrechbarkeit enthalten, weit schlechter als erstere. Das Cadmiumsulfhydrat ist im Gegensatz zum wasserfreien Cadmiumgelb ausgesprochene Lasurfarbe. Außerdem ist durch Buchner ein Oxysulfid $Cd_2S(OH)_2$ bekannt geworden, das orangegelb ist.

Lichtbeständigkeit: Nur diejenigen Handelssorten von Cadmiumgelb, welche technisch reines Cadmiumsulfid sind, haben sich im Pulver und im Aquarellaufstrich als lichtbeständig erwiesen, soweit die Versuche mit diesem relativ neuen Farbstoff bisher beweisend sind. Dagegen sind alle Cadmiumsubstratfarben im Pulver und im Aquarellaufstrich lichtunecht; am unechtesten die stark zinkhaltigen. Im Pulver verblassen sie (Bildung von weißen basischen Sulfaten), beim Aquarellaufstrich tritt zunächst Verfärbung nach Grünlichbraun und später Ausbleichen auf. Die Ursachen dieser Farbenwandlung sind unaufgeklärt. Außerdem sind lichtunecht das Cadmiumoxysulfid (Buchner), das lasierende Cadmiumgelb, Cadmiumsulfhydrat (Eibner)

und Schwefel enthaltende, mit Schwefelalkali gefällte Präparate (Buchner).

Seit der beschleunigende Einfluß des Zinkoxyds, Zinkcarbonates und Cadmiumcarbonates auf die Unbeständigkeit vieler Farbstoffe im Lichte bekannt ist, findet das Verhalten der Cadmiumsubstratfarben bei Belichtung hinreichende Erklärung. Außerdem kennt man seit langem die Lichtempfindlichkeit von oxalsauren Verbindungen. (Bergmann 1776; Planté 1815. Vgl Eder, Geschichte d. Photographie, S. 65, 70. Bei der Fabrikation dieser Farbstoffe wurde also zugunsten der Erzielung einer bestimmten Nuance ein die Beständigkeit beeinträchtigender Faktor unwissentlich eingeführt.

Verhalten in Mischung (Zinkweißechtheit): Es wurde schon erwähnt, daß Cadmiumgelb sich mit Giftgrünen zu Schwefelkupfer umsetzt. In der Literatur finden sich keine Angaben, in welchen Bindemitteln diese Erscheinung am stärksten auftritt, und ob alle Sorten von Cadmiumgelb sie in gleichem Grade zeigen. Es wurde gefunden, daß die dunkleren bis orangefarbigen Sorten einschließlich des Cadmiumrot als Ölfarben fast momentane Umsetzung mit Schweinfurtergrün ergeben, während die helleren und hellsten Marken relativ lange unverändert bleiben. Als Wasserfarben reagieren die Cadmiumgelbe weit weniger rasch. Die Ursachen dieser Erscheinung sind offenbar die starke Ölempfindlichkeit der Giftgrüne, die relativ großen Mengen von Farbstoff in den dunklen Cadmiumgelben und die optisch vertiefende Wirkung des Ölbindemittels. Außerdem verfärben sich Mischungen von Cadmiumgelb dunkel mit Chromgelb und Zinkgrün ins Dunkle. Mischungen von Bleiweiß mit Cadmium zitron und Cadmium dunkel, in Wasser aufbewahrt, hielten sich beim forcierten Versuche innerhalb eines Jahres unverändert. Nach 3 Jahren war bei ersterer Schwärzung aufgetreten. In Öl war nach 5 Jahren in keinem Falle Veränderung bemerkbar.

In Mischung mit Zinkweiß verblassen sowohl Cadmiumsubstratfarbstoffe als auch technisch reine Cadmiumsulfide relativ sehr rasch. Eine 1 proz. Ausmischung eines Cadmiumgelb hellorange mit Zinkweiß verblaßte als Aquarellaufstrich in einem Monat auf $^1/_4$ der ursprünglichen Intensität.

Kobaltgelb. (Aureolin.)

Dieser von E. Fischer entdeckte Farbstoff ist ausschließlich Künstlerfarbe und wird hauptsächlich in England unter dem Namen Aureolin in Aquarell verwendet. Er wird gewöhnlich hergestellt, indem man mit Kalilauge alkalisch gemachte Kobaltnitratlösung mit Essigsäure verdünnt und mit konzentrierter Kaliumnitritlösung in der Wärme fällt. Der sich langsam bildende, anfangs orangegelbe, ins Bräunliche ziehende krystallinische Niederschlag wird beim Auswaschen hell goldgelb. Er ist salpetrigsaures Kobaltoxydkali von der Zusammensetzung $[Co(NO_2)_6]K_3$ mit wechselnden Wassergehalten. Nach Church enthält der Farbstoff gewöhnlich 3 Mol., unter anderen Bedingungen

4 Mol. Wasser[1]). Im letzteren Falle ist er grünstichig. Die wasserfreie Form erhält man nach Church, indem man eine Lösung eines Kobaltsalzes, die mit Essigsäure angesäuert ist, mit konzentrierter Kaliumnitritlösung versetzt und die Mischung warm hält. Noch schöner soll der Farbstoff erhalten werden, wenn man einen mit Luft gemischten Strom von Stickoxyd in eine Lösung von Kobaltnitrat und Kaliumacetat leitet und von Zeit zu Zeit Pottasche zufügt (l. c.). Nach Adie und Wood (Transact. Chem. Soc. 27, 1076; 1900) wird ein besonders leuchtendes Kobaltgelb hergestellt, indem man eine mit Essigsäure angesäuerte Lösung von Natriumkobaltnitrit zu einer verdünnten Lösung von Kaliumacetat oder -nitrat setzt. Der auf diese Weise erhaltene Farbstoff hat die Zusammensetzung $\left[Co(NO_2)_6\right]^{K_2}_{Na} \cdot H_2O$. Er ist nach Church den übrigen Sorten von Aureolin gleichwertig. Als Wasserfarbe zeigt er den Vorteil, in Wasser weit weniger löslich zu sein und nicht so tief in das Papier einzusinken wie die älteren Farbstoffe dieser Art. Durch Erwärmen auf 115° kann das Wasser teilweise entfernt werden, welches, wie Church angibt, das langsame Trocknen der Aureoline als Ölfarben und ihr Schmutzigwerden verursacht.

Über Lichtechtheit und Verträglichkeit dieser Farbstoffe in Mischung mit anderen bestehen divergierende Anschauungen. Nach Mierzinski, Zerr und Rübencamp ist Kobaltgelb im Lichte nicht beständig. J. Bersch und Church bezeichnen es im Aquarellaufstrich als permanent. Seine Intensität ging nach Versuchen des letzteren innerhalb 10 Jahren von der Stärke 10 auf 9 zurück. Nach Versuchen von A. Eibner verändert es sich im Aquarellaufstrich innerhalb 6 Jahren im direkten Sonnenlichte nicht. Nach Gentele ist es mit den meisten anderen Farben, auch schwefelhaltigen, mischbar. A. W. Keim beobachtete Unbeständigkeit in Mischung mit mehreren anderen Farbstoffen.

Die abweichenden Urteile über Lichtbeständigkeit und Verhalten in Mischung sind wahrscheinlich auf Verschiedenheiten in den Wassergehalten der einzelnen Sorten zurückzuführen. Hierüber wie über das Verhalten in Öl und in Mischung mit anderen Farbstoffen sind noch Versuche anzustellen.

Zinkweißechtheit. Eine 5 proz. Ausmischung von Kobaltgelb mit Zinkweiß, als Aquarellaufstrich belichtet, war nach 2 Monaten (Spätherbst) nur schwach verändert.

Analyse: Das Kobaltgelb ist in Wasser merklich löslich, wird von Alkalilösung und verdünnten Säuren wenig angegriffen und durch Schwefelwasserstoff nur langsam geschwärzt. Schwefelammon zerstört es sofort. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Abgabe brauner Dämpfe von Stickstoffdioxyd und Hinterlassung eines schwarzen, in verdünnten Säuren mit roter Farbe löslichen, alkalisch reagierenden Niederschlages von Kobaltoxyd und Kaliumoxydhydrat.

[4]) Vgl. Rosenheim und Koppel, Zeitschr. f. anorg. Chem. **17**, 59.

Der Name Jaune indien oder Indischgelb, unter welchem Kobaltgelb manchmal vorkommt, ist falsche Substanzbezeichnung und soll seine Ähnlichkeit mit dem echten Indischgelb (Puree) andeuten. Diese besteht aber weder bezüglich des Farbtones, da das echte Indischgelb braunstichig ist, noch bezüglich der hauptsächlichsten maltechnischen Eigenschaften, da das Indischgelb Lasurfarbe, Kobaltgelb Deckfarbe ist.

Nickelgelb.

Wird erhalten durch Fällen von schwefelsaurem Nickel mit phosphorsaurem Natron und Glühen des erhaltenen Niederschlages. Nach Mierzinski, Zerr und Rübencamp ist die Farbe sehr beständig, deckt gut und wird daher zu häufigerer Anwendung empfohlen.

Die gelben Chromfarbstoffe.

Chromgelb.

Auch diese Farbstoffe lassen sich nicht ausschließlich nach analytisch-chemischen Gesichtspunkten beurteilen. Das Festhalten der hellsten Nuancen von Chromgelb ist technisch nicht ohne besondere Maßregeln möglich, da der frische Niederschlag von neutralem chromsauren Blei in ähnlicher Weise wie das Cadmiumsulfid wahrscheinlich hauptsächlich infolge allmählicher Verdichtung Tonveränderungen bis zum tiefen Goldgelb erfährt. Da indessen die hellsten Sorten wie „Chromgelb zitron" verlangt werden, sah sich die Technik veranlaßt, diese auf einem Umwege als Substratfarben herzustellen. Man unterscheidet daher

a) Technisch reine Sorten von Chromgelb. Diese sind im wesentlichen neutrales chromsaures Blei in Nuancen vom hellen bis dunklen Goldgelb. Nach Zerr und Rübencamp, II. Aufl., S. 349 sind von Einfluß auf die Nuance dieser Fabrikate die Konzentration der Lösungen der Ausgangsmaterialien, die Temperatur derselben, die Art des Zusammenbringens, die Zeit der Einwirkung und die Art des Aussüßens des gefällten Farbstoffes. Man arbeitet mit verdünnten Lösungen bei möglichst niedriger Temperatur unter anhaltender Bewegung derselben während des Fällens, Vermeidung von Zeitverlust bei der Fällung und beim Aussüßen. Jüngst machte Jablcynski [1] darauf aufmerksam, daß Chromgelb beim Auswaschen teilweise Hydrolyse erleidet, wodurch eine gewisse Menge Chromrot gebildet wird, die das Nachdunkeln verursacht. Diese Erscheinung soll ausbleiben, wenn nicht erschöpfend ausgewaschen bzw. bei der Fällung ein Überschuß von mindestens 5 % Bleizucker verwendet wird [2]. Nach Gnehm [3] tritt das Nachdunkeln auch bei Anwendung von salpetersaurem Blei statt

---

[1] Chem. Ind., 31, 731; Farbenztg. 1909, S. 1041.

[2] Auf 100 Teile Bleizucker $37^1/_2$ Teile Bichromat. Zerr und Rübencamp.

[3] Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 5. Aufl., Bd. II. S. 803.

Bleizucker nicht ein, wenn von diesem ein geringer Überschuß verwendet wird.

b) Chromgelbsubstratfarben: Die seit Einführung des Zinkgelb begehrte zitrongelbe Nuance von Chromgelb läßt sich auch unter Einhaltung der obigen Vorsichtsmaßregeln nicht erhalten, da sie die Verdichtung des Chromgelb durch wachsende Korngröße nicht zu verhindern vermögen (Zeitschr. f. angew. Chem. 9, 613; 1896). Man kennt seit längerer Zeit Doppelsalze des Bleichromats mit Bleisulfat (Bleisulfochromate von der Zusammensetzung $PbCrO_4 . PbSO_4$ und $PbCrO_4 . 2 PbSO_4$ von schwefelgelber bis zitronengelber Farbe (M. Willenz, Bull. Assoc. 1898, 163; Fischer, Jahresber. 1898, 417). Die Handelsmarken von Chromgelb zitron werden daher in der Weise hergestellt, daß man gleichzeitig mit der Ausfällung des Chromgelb aus sehr verdünnten Lösungen sich eine bestimmte Menge Bleisulfat in sehr fein verteilter Form bilden läßt, das das Chromgelb unter Bildung der erwähnten Doppelsalze aufnimmt und so verhindert, daß es zu größeren tiefer gefärbten Komplexen zusammentritt. Neuerdings gibt Jablcynski eine andere Erklärung der Haltbarkeit des zitronengelben Tones dieses Chromgelb, indem er annimmt, daß die geringe Löslichkeit des Bleisulfates in Wasser hinreicht, um beim Auswaschen die Hydrolyse des Farbstoffes zu verhindern.

Der Gehalt an schwefelsaurem Blei in diesen Farbstoffen ist, wenn sie unter dem Namen „Chromgelb zitron" gehandelt werden, ebensowenig als Verfälschung zu betrachten wie jener an Cadmiumoxalat im „Cadmiumgelb zitron", da in beiden Fällen die weißen Substrate zur Erzielung der betr. Nuancen notwendig sind.

c) Chromgelbverschnittfarben. Da das technisch reine Chromgelb für verschiedene gewerbliche Zwecke zu teuer kommt, so werden ihm für diese Verwendung Zusätze von Gips, Schwerspat, Kaolin, Kreide oder auch weißer Infusorienerde gegeben. Diese ordinären Sorten sind durch die Bezeichnungen und Beinamen: Baltimore-Chromgelb, amerikanisches oder französisches Chromgelb, Kaisergelb, Königsgelb, Kanariengelb, Kölnergelb, Leipzigergelb, Neugelb, Parisergelb, Zitronengelb, Zwickauergelb usw. gekennzeichnet.

Chromorange und Chromrot. (Derbyrot.)

Diese Farbstoffe sind Gemische von neutralem Chromgelb mit dem basischen Chromat $Pb_2(OH)_2CrO_4$ bzw. letzteres selbst. Zur Darstellung fällt man entweder basisch essigsaures Blei mit Kalium- oder Natriumbichromat, oder man digeriert Bleisulfochromate mit Natronlauge in der Wärme. Die Bezeichnungen Chromzinnober, Chromgranat und Chromrubin gelten für die tiefsten Nuancen von Chromrot.

Daß die Nuancen der Chromorange und Chromrote von der Korngröße abhängen, erhellt aus dem Umstande, daß diese Farbstoffe das Feinreiben nicht vertragen. Sie verlieren dabei an Tiefe und Sättigung und nehmen hell- bis dunkelorange Töne an.

Wertbestimmung der gelben und roten Chromfarben und der Ausgangsmaterialien.

a) **Prüfung des chromsauren Kali.** Diese erstreckt sich auf den Nachweis von Kalium- und Aluminiumsulfat, Kaliumnitrat und Chlorkalium.

α) Kaliumsulfat. Man kocht die Chromatlösung mit überschüssiger Salzsäure unter Zusatz von Alkohol und versetzt die grüne Flüssigkeit mit Chlorbaryum.

β) Aluminiumsulfat. Etwa 10—15 g Chromat werden in Wasser gelöst und unter Zusatz von Salzsäure und Alkohol gekocht, bis gleichmäßig grüne Färbung eingetreten ist. Alsdann übersättigt man mit Ätznatron im Überschuß, kocht und weist im Filtrate die Tonerde wie gewöhnlich nach.

γ) Kaliumnitrat. 10—20 g gepulvertes chromsaures Kali werden in einer Retorte mit der gleichen Menge englischer Schwefelsäure und Wasser erwärmt und die in einer gekühlten Vorlage kondensierte Flüssigkeit auf Salpetersäure (Entfärbung eines Tropfens verdünnter Indigolösung beim Erwärmen) geprüft.

δ) Chlorkalium erkennt man gleichzeitig bei der vorhergehenden Prüfung an den gelbroten Dämpfen von Chromoxychlorid, welche sich in der Vorlage zu einer orangegelben Flüssigkeit unter Bildung von Chromsäure und Salzsäure kondensieren:

$$CrO_2Cl_2 + H_2O = CrO_3 + 2\,HCl.$$

Die gebildete Salzsäure kann man überdies noch in der Vorlage nachweisen.

b) **Untersuchung des Chromgelb.** Die (selten nötige) vollständige Analyse wird in bekannter Weise vorgenommen, indem man die mit Salzsäure und Alkohol reduzierte Lösung des Salzes nach dem Erkalten mit starkem Alkohol versetzt und das ausgeschiedene Bleichlorid auf einem bei 120° getrockneten Filter sammelt, mit Alkohol auswäscht und nach dem Trocknen bei 120° wägt. Im Filtrate wird das Chromoxyd mit Ammoniak unter Vermeidung eines größeren Überschusses des Fällungsmittels ausgeschieden. Meistens wird indessen die maßanalytische Bestimmung der Chromsäure nach der Bunsenschen Chlormethode (Auffangen des mit Salzsäure entwickelten Chlors in Jodkalium und Titrieren des ausgeschiedenen Jods mit Natriumthiosulfat) genügen.

Von den Verfälschungen des Chromgelb sind namentlich zu nennen: Ton, Schwerspat, Bleisulfat, Gips und Kreide. Man weist dieselben qualitativ nach Wittstein (Dingl. 210, 280) wie folgt nach. Man übergießt in einem Glaskölbchen 1 g der Probe mit 7 g reiner Salzsäure von 1,12 spez. Gewicht. Ein dadurch entstehendes Brausen zeigt Kreide an. Man erwärmt hierauf so lange, bis der etwa verbliebene Satz völlig weiß erscheint und nicht wieder verschwindet. Nun setzt man 1 g Weingeist von 90 % hinzu, fährt mit dem Erhitzen fort, bis die Farbe der Lösung rein grün geworden ist, fügt dann noch 100 ccm Wasser

hinzu, filtriert und wäscht den Niederschlag so lange aus, bis die ablaufende Flüssigkeit weder auf freie Säure noch auf Sulfate mehr eine Reaktion gibt. Der Filterinhalt kann aus Schwerspat und Ton bestehen, die in bekannter Weise getrennt werden. Das Filtrat prüft man mit Chlorbaryum. Bei erfolgter Reaktion auf Sulfate (Bleisulfat oder Gips) gibt man zu dem Filtrat 1 g schwefelsaures Natron, rührt bis zum Verschwinden desselben um und läßt absitzen. Ein Niederschlag zeigt Bleisulfat an. Letzteres wird event. abfiltriert, aus dem Filtrat das Chrom mit Ammoniak gefällt und im zweiten Filtrate auf Kalk (Gips) geprüft.

Bleisulfat findet man nach Löwe (Polyt. Notizbl. 1873, 369) auch leicht, indem man das fein gepulverte Chromgelb (oder Chromrot) mit einer mäßig starken kalten Auflösung von Natriumthiosulfat schüttelt, wodurch sich das Bleisulfat leicht löst. Im Filtrate erkennt man das Blei durch neutrales chromsaures Kali und bestimmt es quantitativ, indem man es aus dieser Lösung durch Schwefelwasserstoff ausfällt und das gereinigte Schwefelblei in bekannter Weise in Bleisulfat überführt.

Zum Nachweis von Schwerspat, Gips, Kreide, Baryumcarbonat und Bleisulfat schlägt H. Amsel (Zeitschr. f. angew. Chem. 9, 613; 1896) folgendes Verfahren vor:

0,5 g Farbstoff werden in einem Becherglase mit 10—15 ccm 10 proz. Kalilauge geschüttelt und schließlich nach Hinzufügen von 10 ccm Wasser 5—10 Minuten lang auf freiem Feuer gekocht. Hierdurch gehen sämtliche Bleiverbindungen und auch der schwefelsaure Kalk in Lösung, nur das etwa darin enthaltene Baryumsulfat und Calciumcarbonat bleiben ungelöst zurück. Ohne die alkalische Lösung zu filtrieren, versetzt man mit konzentrierter Salz- oder Salpetersäure bis zur stark sauren Reaktion, wodurch das Alkaliplumbit in lösliches Bleichlorid bzw. Bleinitrat verwandelt und auch etwa vorhandener kohlensaurer Kalk gelöst wird, kocht nochmals auf, filtriert und wäscht mit heißem Wasser den auf dem Filter befindlichen Schwerspat gut aus, der dann getrocknet, geglüht und gewogen werden kann, und der nach diesem Untersuchungsgange völlig blei- bzw. bleichromatfrei ist. (Beim Wittsteinschen Verfahren ist der beim Behandeln mit Soda bleibende Rückstand bleichromathaltig.)

Das salz- bzw. salpetersaure Filtrat wird mit kohlensaurem Natron neutralisiert, wodurch Blei und Kalk als Carbonate gefällt werden, während Schwefelsäure und Chromsäure als Alkalisalze in Lösung bleiben; zur vollständigen Oxydation fügt man noch etwas Bromwasser hinzu, erwärmt auf einem mäßig kochenden Wasserbade so lange, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Brom riecht, und filtriert die zurückbleibenden Oxyde von dem in Lösung befindlichen Natriumchromat und Natriumsulfat ab.

Die Bestimmung des Chroms erfolgt als Chromoxyd (s. Classen, Handbuch der quantitativen Analyse), indem man die mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Lösung in einer Porzellanschale zur Trockne ver-

dampft, um das noch vorhandene Brom vollständig auszutreiben. (Ein Teil des Broms wird vom überschüssigen Natriumcarbonat zurückgehalten und erst nach dem Ansäuern wieder frei gemacht; es ist daher unbedingt nötig, erst zur Trockne zu dampfen, bevor man zur Reduktion schreitet.) Den so erhaltenen Rückstand löst man in etwa 30 ccm Wasser auf, gibt noch einige Tropfen Salzsäure, schließlich 5 ccm Alkohol hinzu, um die Chromsäure zu Chromoxyd zu reduzieren. Nachdem die Reduktion beendet, d. h. nachdem die Flüssigkeit nicht mehr nach Alkohol riecht, fügt man Ammoniak im Überschuß zu und erwärmt noch 10 bis 15 Minuten auf dem Wasserbade; es empfiehlt sich, in der Regel auch noch etwas Wasser hinzuzufügen, da durch das wegen der Reduktion nötige längere Erwärmen die Flüssigkeit leicht zu konzentriert wird. Der Niederschlag entsteht nicht sofort, sondern erfolgt erst, wenigstens deutlich wahrnehmbar, nach einiger Zeit. Derselbe wird abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, getrocknet, im Porzellantiegel geglüht und gewogen. Aus der erhaltenen Menge Cr_2O_3 wird der Gehalt an CrO_3 berechnet.

Das ammoniakalische Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert und dann die etwa vorhandene Schwefelsäure als Baryumsulfat und in bekannter Weise weiter bestimmt.

Die auf dem Filter zurückgebliebenen Carbonate von Kalk und Blei bzw. Bleisuperoxyd werden in Salzsäure unter Chlorentwicklung gelöst und Blei und Kalk nach den bekannten analytischen Methoden ermittelt und bestimmt. Die Fällung von Blei mit Schwefelwasserstoff muß entweder in ganz schwach salzsaurer oder noch besser in essigsaurer Lösung vorgenommen werden, da sonst leicht nicht alles Blei gefällt wird; auch empfiehlt es sich nicht, das Blei als Sulfid, sondern als Sulfat zu wägen. Auf diese Weise kann in dem Filtrat vom Bleisulfat auch auf Zink geprüft werden, das in essigsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff ebenfalls gefällt worden ist.

Man kann das Fällen mit Schwefelwasserstoff auch vollständig umgehen, vorausgesetzt, daß die Lösung kein Zink neben Kalk enthält und genügend Brom hinzugesetzt war, so daß alles Bleicarbonat in Bleisuperoxyd übergeführt worden ist.

Man behandelt dann den schwarzen Rückstand mit verdünnter Salpetersäure, worin Kalk leicht löslich, Bleisuperoxyd aber vollständig unlöslich ist, und bestimmt das unlösliche Bleisuperoxyd als Bleisulfat durch Auflösen in Salzsäure und Eindampfen der salzsauren Lösung mit Schwefelsäure, oder aber titrimetrisch, indem man das Filter mit dem Bleisuperoxyd in eine Porzellanschale legt, mit verdünnter Salpetersäure (etwa 10 ccm) übergießt und nun 20 ccm $^1/_5$ N.-Oxalsäure hinzufügt und zum Sieden erhitzt. Die nicht verbrauchte Oxalsäure wird mit $^1/_5$ N.-Permanganatlösung zurücktitriert. 1 ccm $^1/_5$ N.-Lösung entspricht = 20,71 mg Blei bzw. 22,29 mg Bleioxyd.

Nach M. Willenz (Bull. Assoc. 1898, 163; Fischer, Jahresber. 1898, 417) wird zur vollständigen Analyse der Chromfarben 1 g der feingepulverten Ware bei gelinder Wärme mit 100 ccm verdünnter Salz-

säure (1 : 20) behandelt, die klare Flüssigkeit filtriert, der möglichst im Becherglas zu belassende Niederschlag sowie das Filter mit warmem Wasser ausgewaschen. In dem Filtrat, in welches Calciumcarbonat und Calciumsulfat übergegangen, bestimmt man Calcium und Schwefelsäure. Der Rückstand wird bei gewöhnlicher Temperatur mit 50 ccm Ammoniumacetatlösung (spez. Gewicht 1,04) digeriert. Dieselbe soll neutral oder schwach alkalisch sein. Man dekantiert und wäscht mit warmem Wasser wie vorher; in Lösung geht Bleisulfat, zu dessen Bestimmung die Flüssigkeit in einer gewogenen Platinschale zur Trockne verdampft und der Rückstand nach Verjagung von Ammoniak und Essigsäure mit Schwefelsäure geglüht wird. Das bei der Behandlung mit Ammoniumacetat Unlösliche kann Bleichromat, Baryumsulfat und Tonerde enthalten. Man suspendiert in 50 ccm Wasser, fügt 25 ccm Kalilauge (112 g KOH in 1 L.) zu und kocht etwa 10 Minuten; Tonerde und Baryumsulfat bleiben unverändert und können durch die gewöhnlichen Verfahren getrennt werden; in Lösung geht Bleichromat unter Bildung von Kaliumchromat und Kaliumplumbat.

c) **Chromorange (und Chromrot).** Hier handelt es sich — abgesehen von den mit dem Chromgelb gemeinsamen Prüfungen — noch um die Bestimmung des basischen Bleioxydes. Eine feingepulverte Probe wird mit Essigsäure behandelt, wodurch nur das basische Bleioxyd gelöst wird. Das zurückbleibende neutrale Bleichromat wird nach dem Trocknen gewogen und die Menge des basischen Bleioxydes aus der Differenz gefunden.

Lichtbeständigkeit. Die Chromgelbe sind im Lichte weit unbeständiger als Zinkgelb, Barytgelb, Strontiumgelb und gehören wie das Bleigelb (Turners Gelb, Mineralgelb) zu den lichtempfindlichsten gelben Mineralfarben. Am unbeständigsten sind mit wenigen Ausnahmen die zitronfarbigen und hellgoldgelben Sorten, während die Chromorange beträchtlich lichtechter sind. Die Chromrote sind lichtempfindlicher als die besten Chromorange. Innerhalb 7 Monaten werden sehr deutliche bis außerordentlich starke Veränderungen beobachtet. Einige Chromorange halten eine Belichtungsdauer von 1 Jahr und 2 Monaten aus, ohne starke Verdunkelung zu zeigen. Diese ist bei den hellsten Sorten ein schmutziges Graugrün; bei den Chromorangen ein braunstichiges Grüngelb und bei den Chromroten eine Schwärzung, ähnlich jener der Zinnober. Die Lichtwirkung ist bei vielen zitrongelben Sorten schon nach 4 bis 5 Tagen deutlich bemerkbar. Ölbindemittel bildet keinen Schutz gegen die Lichtwirkung auf Chromgelbe. Aus der Tatsache, daß es nicht nur relativ lichtbeständige Chromorange, sondern auch solche Chromgelb zitron gibt, ist zu schließen, daß das Problem der Herstellung relativ lichtechter Chromgelbfarbstoffe lösbar ist, ohne daß hierfür zurzeit die nötigen theoretischen Grundlagen gegeben wären. Church faßt die Lichtreaktion der Chromgelbe als Reduktion zu grünem Chromoxyd auf (Church-Ostwald, S. 175). Nach Eder (Photochemie, III. Aufl., 175) bildet sich hierbei das braune Chromsuperoxyd oder Chromdioxyd CrO_2, Cr_2O_4 oder $Cr_2O_3 . CrO_3$, auch Chromichromat genannt.

Verhalten in Mischung (Zinkweißechtheit). Die Veränderung, welche Mischungen von Cadmiumgelb mit Chromgelb erleiden, wurde schon erwähnt. Außerdem verfärben sich Mischungen von Kobaltgrünen und Chromgelb nach 1 Jahr nach Bräunlichgrün. In beiden Fällen handelt es sich wahrscheinlich nicht um chemische Wechselwirkung im eigentlichen Sinne, sondern um teilweise Reduktion des Chromates. Ferner sind alle Chromgelbfarbstoffe im Kalke unhaltbar, indem sie darin in basische Chromate übergehen. Die beschleunigende Wirkung des Zinkweiß auf die Lichtunechtheit der Farbstoffe äußert sich bei den Chromgelben in besonders starkem Grade. 50 proz. Mischungen von Chromgelb zitron und Chromgoldgelb von bekannten Lichtechtheiten waren in 15 Tagen (Herbst) stärker verbräunt als dieselben Farbstoffe ohne Zinkweiß in 7 Monaten. Die Empfindlichkeit des Chromgelb gegen Schwefelwasserstoff ist bekannt. Da hierbei auch der Chromsäurerest teilweise reduziert wird, läßt sich die Verfärbung durch Belichtung nicht wieder ganz beseitigen. Gegen schweflige Säure sind die Chromgelbe beständiger als die Zinkgelbe (s. dort).

Zinkgelb.

Beinamen: Zitronengelb, Samtgelb.

Das Zinkgelb kann nicht wie das Chromgelb in verschiedenen Nuancen erhalten werden, da dem Zink die Fähigkeit, basische Chromate von verschiedener Färbung zu liefern, fehlt. Dagegen ist der Ton des Zinkgelb ein sehr reines zartes und doch feuriges, von Rotstich freies Gelb. Es bildet daher reinere grüne Mischtöne als Chromgelb und wird hauptsächlich zur Herstellung der Zinkgrüne (grüne Zinnober) verwendet. Zinkgelb wird heutzutage ausschließlich aus Zinkweiß hergestellt, und zwar aus der besten Sorte, dem sog. Schneeweiß oder Zinkweiß „Grünsiegel". Dieses wird nach Murdoch (1847) mit einer bestimmten Menge konz. Schwefelsäure zum Teil in Zinksulfat übergeführt und dann mit einer Lösung der berechneten Menge Kaliumdichromat gefällt. Das so erhaltene Zinkgelb ist nicht reines Zinkchromat, sondern das Doppelsalz 3 $(ZnCrO_4)$. $K_2Cr_7O_1$ niedergeschlagen auf dem unveränderten Zinkoxyd. Es ist also ein Substratfarbstoff.

Das Zinkgelb ist in Wasser nicht ganz unlöslich, da das Doppelsalz durch dieses spurenweise zerlegt wird unter Abgabe von chromsaurem Kali.

Licht- und Luftechtheit. Das Zinkgelb ist außerordentlich viel lichtechter als Chromgelbe. Aquarellaufstriche haben sich im direkten Sonnenlichte innerhalb 5 Jahren unverändert erhalten. Gegen Schwefelwasserstoff ist es schon deshalb, weil das Zink davon nicht verändert wird, beständiger als Chromgelb. Außerdem scheint es aber auch gegen die Reduktionswirkung desselben beständiger zu sein als dieses. Dagegen wird es ebenso wie Barytgelb und Strontiumgelb von schwefliger Säure rascher angegriffen als Chromgelb.

Barytgelb.

Beinamen: Gelbes Ultramarin, Zitrongelb, Permanentgelb.

Diese Farbe besteht aus chromsaurem Baryum. Sie besitzt viel schwächeren Ton als Zinkgelb. Die Lichtbeständigkeit scheint noch größer zu sein als jene des letzteren. Aquarellaufstriche haben innerhalb $5\frac{1}{2}$ Jahren den Ton nicht verändert. Gegen schweflige Säure ist es indessen wie Zinkgelb und Strontiumgelb empfindlicher als Chromgelbe.

Strontiumgelb

Beiname: Gelbes Ultramarin

ist chromsaures Strontium. Seine Nuance ist feuriger als jene des Barytgelb. Lichtbeständigkeit und sonstiges Verhalten ähnlich dem obigen.

Unter dem Namen Steinbühler Gelb, Gelbin, Gelbes Ultramarin kommt ein Calciumchromat im Handel vor. Doch geht unter diesem Namen häufig auch Barytgelb. Es wäre zu wünschen, daß die falsche Substanzbezeichnung Gelbes Ultramarin für diese Farben abgeschafft würde.

Verträglichkeit in Mischung (Zinkweißechtheit). Alle genannten gelben Chromfarben einschließlich des Zinkgelb vertragen sich nicht mit Bleiweiß, da sie damit basische Chromate bilden; der Ton der Mischung zieht daher nach einiger Zeit ins Rötliche. Außerdem kommt ihre Labilität als Chromate in Mischungen mit Zinkweiß, Neapelgelb, Kobaltblau, Cölinblau, Ultramarin und Kobaltgrün zur Wirkung. Die in diesen Fällen stattfindenden Umsetzungen sind noch nicht einwandfrei aufgeklärt.

Zinkgelb, Strontiumgelb und Barytgelb sind ferner in hellen Mischungen mit Zinkweiß als Wasserfarben im direkten Sonnenlichte nicht beständig. 1 proz. Ausmischungen dieser Farbstoffe verblaßten innerhalb 2 Monaten (Oktober—Dezember) sehr beträchtlich.

V. Rote Farbstoffe.

a) Natürliche.

Rote Ocker und sonstige rote Erdfarben.

Diese Farben sind im wesentlichen auf natürlichem Wege gebrannte Ocker mit wechselnden Eisengehalten. Sie sind seit dem Altertum bekannt und verwendet unter Namen wie Rubrica, Sinopis, Armenium, Lemnische Erde usw. und kommen meist in vulkanischen Gegenden vor. Ihre heutige Anwendung ist beschränkter als jene der künstlichen roten Eisenfarben. Lagerstätten finden sich in Italien (Treviso, Pozzuoli), Frankreich, England, Böhmen, am Oberharz, in Hessen-Nassau, bei Saalfeld usw. Hierher gehören der Rötel (Rotkreide) oder roter Bolus, der derbe Roteisenstein und Eisenglimmer. Die beiden

letzteren Materialien werden erst durch Kalzination usw. zu brauchbaren Anstrichfarben aufbereitet.

Der rote Bolus (Hausrot) war schon im Altertum als Armenium. auch Lemnische Erde bekannt, kommt heutzutage noch in Armenien, auf Lemnos, Malta, in Ungarn, Sachsen, Schlesien, bei Wunsiedel usw. vor und ist ein durch Eisenoxyd gefärbter ziemlich reiner Ton, der im gebrannten Zustande u. a. als Steinrot in den Handel kommt und im 17. und 18. Jahrhundert als Grundiermaterial für Tafelmalerei verwendet wurde. Die Pozzuolanerde, eine vulkanische Roterde, die bei Pozzuoli in der Nähe von Neapel gefunden wird und im reinsten Zustande fast weiß oder gelblich, durch einen Eisengehalt aber rötlich bis hell fleischrot gefärbt vorkommt, ist von den Ockern verschieden und bildet eine Art natürlichen Zement (Travertin), d. h. teilweise aufgeschlossenen Ton. Sie läßt sich mit Salzsäure aufschließen und enthält im Gegensatze zu den gewöhnlichen roten Tonen außer Tonerde noch Calcium, Magnesia, Kali und Natron als wesentliche Bestandteile. Hierdurch unterscheidet sie sich von den wegen ihres relativ hohen Preises häufig imitierten Pozzuolanerden, welche Gemenge aus Englischrot usw. und Kreide sind. Echte Pozzuolanerde braust nicht wie diese mit Säuren auf.

b) Künstliche.

Man kannte schon im Altertum eine künstliche Rubrica, welche durch Kalzinieren von Eisenkiesen erhalten wurde. Als Crocus martis kommt künstliches rotes Eisenoxyd in den Schriften Gebers vor. Der Colcotar oder Colchotar des Basilius Valentinus wurde wahrscheinlich durch Destillation des grünen Vitriols erhalten. Der Crocus martis der alten Arzneibücher wurde durch Schmelzen von Eisenfeile mit Salpeter erhalten. Das Ferrum oxydatum rubrum war im Mittelalter offizinell; die Anfänge der Fabrikation des Caput mortuum können auf Basilius Valentinus zurückgeführt werden (Munkert).

Handelsbezeichnungen: Berlinerrot, Blutrot, Braunrot, Caput mortuum, Chemischrot, Eisenoxyd hell, dunkel, violett, Eisensafran, Engelrot, Englischrot, Hausrot, Indianerrot, Indischrot, Kaiserrot, Nürnbergerrot, Persischrot, Polierrot, Pompejanischrot, Pragerrot, Preußischrot, Rotes Oxyd, Scharlachrot, Totenkopf, Venetianischrot. Alle diese Materialien haben als Hauptbestandteil Eisenoxyd und, sofern sie frei von Zuschlägen sind, wechselnde Mengen von natürlichen tonigen Bestandteilen. Die aus Kiesabbränden und Zementwässern hergestellten Eisenfarben sind zumeist kupferhaltig. Als Ausgangsmaterialien kommen in Betracht: Roteisenerz (Eisenglanz) und die derbe Varietät des ersteren, Blutstein (Hämatit), Glaskopf, Eisenrahm, Eisenocker (Minette), ferner die Brauneisenerze Rasenstein, Sumpferz, Limonit. Außerdem von Kunst- und Abfallprodukten grüner Vitriol, Kiesabbrände, der Eisenschlamm

der Alaunfabrikation und die Zementwässer der Kupfervitriolgewinnung. Bei der Darstellung der künstlichen Eisenfarben unterscheidet man das trockene Verfahren (Kalzination) vom nassen. Nach letzterem werden u. a. die letztgenannten Abfallprodukte verarbeitet. Steinau und Cuvier geben ein Verfahren zur Oxydation von Eisenabfällen (Feile) durch nasse Oxydation an. Diesem folgt in jedem Falle die Kalzination.

Eisenmennige, welche als Ersatz für Bleimennige dient, wird aus obigen Eisenerzen durch Glühen in Flammenöfen hergestellt. Hierbei werden die dichteren Erze aufgelockert, die erdigen dichter und spröder gemacht. Eisenmennige enthält 82—88 % Eisenoxyd und ist ein feines bräunlich- bis bläulichrotes Pulver von sehr beträchtlichem Deckvermögen und größter Widerstandsfähigkeit gegen Atmosphärilien, das als Ölfarbe Eisengegenstände wirksam vor dem Rosten schützt (Rostschutzmittel). Hierher gehört auch die sog. Schuppenpanzerfarbe. Sie ist außerdem schwefelsäurefrei, billiger als Bleimennige und ungiftig. Die aus Kiesabbränden hergestellten Sorten können Schwefel enthalten.

Der Handelswert der Eisenmennige richtet sich nach dem Gehalt an Eisenoxyd und nach dem Brenngrade. Mit dem Steigen des letzteren wächst der Gehalt an Eisenoxyd, ohne daß dessen Löslichkeit in Salzsäure abnimmt. Gleichzeitig steigt auch das spez. Gewicht der Mennige. Bei Abwesenheit schwerer Verfälschungsmittel, die durch eine qualitative Prüfung leicht erkannt werden können, gibt daher das spez. Gewicht einen Anhaltspunkt für die Beurteilung des Brenngrades. Hinsichtlich der chemischen Eigenschaften und des Preises würde am besten den Bedürfnissen der Praxis entsprechen ein Material mit dem spez. Gew. 4,2. Mit dem spez. Gewicht wächst die Säure- bzw. Wetterbeständigkeit, die durch Kochproben mit verdünnten Säuren bestimmt werden kann. Eine feinere Verteilung des Materials, wodurch die Deckfähigkeit einer Anstrichmasse vermehrt wird, ruft keine Verringerung der Säurebeständigkeit hervor. Letztere ist nur vom Grade der Hitze bei der Herstellung abhängig. (H. Bauche, Zeitschr. f. anal. Chem. **37**, 668; 1898; Fischer, Jahresber. **1898**, 418.)

Englischrot.

Preußischrot, Venetianischrot, Italienischrot, Polierrot, Pompejanischrot.

Unter diesen Bezeichnungen kommen rote Eisenoxydfarben in den Handel, welche in den Tönen von hellem Gelblichrot bis nach Bläulichrot variieren. Sie werden hauptsächlich aus dem Alaun- oder Vitriolschlamm, auch aus Zementwässern hergestellt und finden vorzugsweise als Kalk- und Zementfarben gewerbliche Anwendung, werden aber auch als Künstlerfarben hergestellt. Wegen des häufig vorkommenden Gehaltes an Sulfaten sind sie für Eisenanstrich weniger geeignet als Eisenmennige.

Das Englischrot wird infolge seines außerordentlichen Färbevermögens häufig mit relativ beträchtlichen Mengen von Verschnitt materialien, zumeist Gips, versetzt (bis zu 80 %)[1]). Ist dieser im gebrannten Zustande verwendet, so wird das Englischrot als Wasserfarbe klumpig und dickt ein.

Ein unverschnittenes Englischrot hatte folgende Zusammensetzung:

Wasser	4,35 %
Kieselsäure	11,35 ,,
Calciumoxyd	3,0 ,,
Eisenoxyd	78,4 ,,
Aluminiumoxyd	2,3 ,,
SO_3	0,60 ,,
	100,00 %

Vom Englischrot ist bekannt, daß es in ähnlicher Weise wie Zinkweiß die Lichtbeständigkeit einer Reihe von organischen Farben, so des Indigo (Church), und besonders von Teerfarbstoffen beeinträchtigt.

Caput mortuum (Colcotar, Totenkopf). Die älteste Methode seiner Herstellung ist die der Kalzination des Eisenvitriols, wobei die rauchende Schwefelsäure als Hauptprodukt gewonnen wird (Nordhäuser Vitriolöl). Später wurde der Pilsener Vitriolschiefer hierzu verwendet. Der erhaltene Glührückstand wurde früher gemahlen und kam ohne weitere Behandlung zum Verkauf. Heutzutage bildet er das Ausgangsmaterial zur Herstellung wertvoller Farben von verschiedenen Nuancen, indem er mit steigenden Mengen von Kochsalz vermahlen und nochmals in Flammenöfen auf bestimmte Temperaturen erhitzt wird, wobei auch die Zeitdauer eine Rolle spielt. Bei 2 % Kochsalz erhält man gelbrote, bei 4 % bräunliche und bei 6 % violette Nuancen.

Nach B. Wöhler und Condrea (l. c.) ist auch die Farbe der verschiedenen Sorten von Caput mortuum von der Korngröße abhängig und daher durch Zerkleinern veränderbar.

Unter dem Namen Morellensalz werden Eisenfarben in den Handel gebracht, die im wesentlichen ein violettstichiges Caput mortuum sind.

Alle erwähnten roten künstlichen Eisenfarben sind durch größtes Färbevermögen und sehr gute Deckfähigkeit ausgezeichnet. Bei den als Schleif- und Poliermittel (Polierrot) verwendeten Sorten ist Härte neben Feinheit des Pulvers von größter Bedeutung.

Samtbraun ist ein rotbraunes Pulver, das aus Eisenoxyd besteht und durch ein Gemenge von spritlöslichem Rosanilinblau und etwas Fuchsin gefärbt ist. (Dingl. Journ. 308, 155; 1898). Über den Nachweis der letzteren s. „Organische Farbstoffe". Es wurden bis vor einiger

[1]) Es kann jedoch in den Ausgangsmaterialien sich schon Gips befinden bzw. dieser aus vorhandener Kreide beim Röstprozesse usw. gebildet werden.

Zeit überhaupt Englischrot- und Caput mortuum-Farben vielfach mit Teerfarben aufgeschönt. Ihr Nachweis geschieht durch Befeuchten einer auf Fließpapier befindlichen Farbprobe mit Wasser, Alkohol oder einem Gemisch des letzteren mit Essigsäure oder durch Auskochen mit letzterem und Filtrieren.

Analyse: Die Feuchtigkeit bei Eisenoxydfarben bestimmt man durch Trocknen der Farben bei 110° bis zur Gewichtskonstanz. Die weitere Abnahme durch Glühen wird als Hydratwasser in Anrechnung gebracht, sofern nicht Sulfate vorhanden sind. Die Lösung in Säuren verursacht bei vielen Eisenfarben Schwierigkeiten. Sie sind um so schwerer löslich, je stärker sie geglüht sind, und wahrscheinlich je mehr sie Kieselsäure enthalten. Derartige Farben schließt man zur Eisenbestimmung am besten mit Soda auf. Die hellen Englischrot lösen sich bei längerem Kochen in konzentrierter Salzsäure oder Königswasser. An akzessorischen Bestandteilen kommen in Betracht: Mangan, Tonerde, Magnesium, Calcium und Kieselsäure.

Zur Bestimmung geringer vorhandener Mengen Gips verwendet man die saure Lösung nach Abscheidung des Eisens, der Tonerde und des Mangans durch Bestimmung der Schwefelsäure. Bei Anwesenheit größerer Mengen extrahiert man die Substanz nach Munkert mit heißer Sodalösung und bestimmt deren Sulfatgehalt. Die Bestimmung etwa vorhandener basischer Eisensulfate in Farben, welche aus Kiesabbränden hergestellt sind und außerdem Gips enthalten, ist auf diese Weise nicht möglich.

Zur Untersuchung von Polierrot werden nach A. Munkert (Zeitschr. f. angew. Chem. **13**, 593; 1900; Fischer, Jahresber. **1900**, 474) 2 g längere Zeit mit konz. Salzsäure gekocht, nach erfolgter vollständiger Lösung des Eisenoxyds die Masse zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit Säure aufgenommen und von der ungelöst bleibenden Mineralsubstanz abfiltriert. Von dem 250 ccm betragenden Filtrat finden 50 ccm nach Ausfällung des Eisens mit Ammoniak zur Bestimmung der Schwefelsäure und weitere 50 ccm zur Ermittlung von Eisenoxyd, Tonerde, Kalk und Magnesia Verwendung. Zur Bestimmung des Kupfers zersetzt man 10 g Substanz mit konz. Salzsäure, filtriert vom Ungelösten ab, reduziert die Eisenchloridlösung bei Säureüberschuß durch unterphosphorigsaures Natrium, fällt darauf das Kupfer mittels Schwefelwasserstoff und bestimmt es auf elektrolytischem Wege.

Die mikroskopische Prüfung des säureunlöslichen Rückstandes (allfällig vorhandene lösliche Kieselsäure kann durch eine Sodalösung entfernt werden) gibt einen wertvollen Aufschluß über die Art und Beschaffenheit der mineralischen Beimengungen, häufig auch über die Fabrikationsmethode.

Die Lichtbeständigkeit der künstlichen Eisenoxydfarben ist, soweit sie nicht mit Teerfarben geschönt sind, unbegrenzt, ebenso die Mischbarkeit mit anderen Farben. Dagegen haben, wie erwähnt, alle diese Farben wie auch die gebrannten Ocker und Sienaerden und Umbraarten die Eigenschaft, in den üblichen fetten Ölen spurenweise

löslich zu sein. Die Extrakte derartiger Ölfarben sind daher tiefgelb bis braunrot, bei Vorhandensein von Kupfer grünlichbraun gefärbt und bilden eine der Ursachen des Nachdunkelns dieser Farben im Ölanstrich. Seit einiger Zeit wurden auch Äußerungen aus der Technik über einen schädlichen Einfluß der Englischrote auf Teerfarbstoffe bekannt, der in ähnlicher Weise wie beim Zinkweiß bei der Belichtung zutage tritt (vgl. S. 504).

Mennige (Minium, Red Lead).

Handelsnamen: Krystallmennige oder rote Mennige, Orangemennige (Goldsatinober, Mineralorange, Pariserrot, Saturnzinnober), Saturnrot.

Die Darstellung von Mennige aus Bleiweiß war schon im Altertum bekannt. Gegenwärtig wird sie fabrikmäßig dargestellt a) durch Erhitzen von Bleioxyd (PbO) in der Form von Massikot (nicht Bleiglätte; vgl. Zerr und Rübencamp, 2. Aufl., S. 519 ff.) in Muffelöfen bei Luftzutritt. Das auf diese Weise hergestellte Handelsprodukt führt den Namen Krystallmennige oder rote Mennige.

b) Durch Erhitzen von pulverförmigem Bleiweiß. Die so erhaltene Mennige ist feiner im Pulver, feuriger und teurer als die Krystallmennige und heißt Orangemennige. Sie besitzt auch größere Deckfähigkeit als erstere. Diese wird meist als Material für Ölfarbengrundierungbei Anstrichen auf Eisen, als Dichtungsmaterial für Maschinenteile und zur Herstellung von Kitten verwendet. Die feinere Orangemennige dient hauptsächlich als Farbstoff und heißt in der Verwendung für Künstlerzwecke „Saturnrot".

c) Weniger häufig ist die Darstellung der Mennige aus Bleisulfat. Es wird unter Zusatz von Soda und Natron Salpeter zu dunkler Rotglut erhitzt, wobei die Umsetzung zu Bleicarbonat und Bleioxyd und die Oxydation des letzteren erfolgen.

Die Mennige hat die Zusammensetzung

$$Pb_3O_4 = 2\,(PbO)\,.\,PbO_2.$$

Über Darstellung, Eigenschaften und Zersetzung der Mennige s. auch Jar. Milbauer, Physikalische, chemische und technische Studien über die Mennige: Chem.-Ztg. **33**, 513, 522, 950, 960; 1909 und **34**, 138, 1341; 1910. Über die Bildung von Mennige durch Lichtoxydation des Bleioxyds vgl. G. Kaßner, Chem. Zentralbl. **1904**, I, S. 251.

Analyse des Rohmaterials: Bleiglätte, Massikot.

Prüfung auf Verunreinigungen. Kupfer, Wismut, Eisen und Antimon sind schädlich für die Farbe der Mennige (O. Herting, Chem.-Ztg. **27**, 933, 1903). Über die zulässigen Mengen dieser Verunreinigungen s. Bd. II, S. 94. Nach Bolley-Stahlschmidt, Handbuch d. chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 6. Aufl., S. 355 ist Bleiglätte unreines Bleioxyd, während Massikot fast reines Oxyd sein soll. Nach Zerr und Rübencamp liegen die Unterschiede beider Stoffe auch in der physikalischen Beschaffenheit. Bleiglätte oder Silberglätte ist als geschmolzenes krystallinisches Bleioxyd anzusehen. Es oxydiert sich

infolge seiner dichten Beschaffenheit außerordentlich schwer und ist daher zur Darstellung der Mennige ungeeignet, während das ein sehr zartes blaßgelbes Pulver darstellende Massikot an der Luft sehr leicht oxydiert wird. Beide Oxyde sollen sich ganz in Salpetersäure lösen. Aus dieser Lösung soll Schwefelsäure alles ausfällen, so daß beim Abdampfen der vom Niederschlage abfiltrierten Flüssigkeit nach Verdunstung der Salpetersäure und etwas überschüssig zugesetzten Schwefelsäure nur ein ganz unbedeutender Rückstand bleiben soll. Zum Nachweis von Kalksalzen löst man in verdünnter Salpetersäure bei Vermeidung eines Überschusses, verdünnt die Lösung mit Wasser und sättigt mit Schwefelwasserstoffgas. Nach dem Filtrieren darf durch Ammoniak und oxalsaures Ammoniak kein Niederschlag entstehen. Entweichende Kohlensäure beim Übergießen mit Säure weist auf kohlensauren Kalk oder kohlensaures Bleioxyd hin. Letzteres ist vorhanden, falls im vorhergehenden Versuche kein Kalk gefunden wurde. Die Kohlensäure bestimmt man in einem Kohlensäureapparat. Erdige Teile, Ziegelmehl, Rötel, roter Ocker sind entweder unlöslich in Salpetersäure oder befinden sich in der Lösung nach Abscheidung des Bleis durch Schwefelsäure; das nämliche gilt für Eisenoxyd, das manchmal in der Glätte getroffen wird. Zinnsäure bleibt in dem in Salpetersäure ungelösten Teil, ist jedoch selten in namhafter Menge in der Glätte enthalten. Kupfer weist man durch Digestion einer Probe mit Ätzammoniak nach. Nach Salzer, Pharm. Zentr. 29, 645; Zeitschr. f. anal. Chem. 28, 734; 1889, kommen in der Bleiglätte zuweilen salpetrige Säure und Gips vor.

Analyse der Mennige: A. Prüfung auf Verunreinigunge. Die Mennige wird beim Erhitzen dunkelviolett bis schwarz; beim Erkalten kehrt die ursprüngliche Färbung wieder. Sie ist löslich in Eisessig und in einem Gemisch von Salpetersäure und Oxalsäure unter Entwicklung von Kohlensäure. Zum gleichen Zweck kann man auch Zuckerlösung verwenden. Nach F. P. Dunnington (Zeitschr. f. anal. Chem. 28, 338; 1889 verwendet man jetzt zur Lösung der Mennige in Salpetersäure das Perhydrol. Vgl. auch P. Beck, Untersuchung und Wertbestimmung der Mennige; Zeitschr. f. anal. Chem. 47, 465; 1908. A. Partheil (31, 941; 1907) Chem.-Ztg. schlug für diesen Zweck Milchsäure vor, weil bei Verwendung von Oxalsäure sich unlösliches Bleioxalat bilden kann. Doch ist dieses Mittel jetzt ebenfalls verlassen und allgemein Wasserstoffsuperoxyd angewendet. Zusätze von Ziegelmehl, Eisenoxyd, Spat usw. werden auf diese Weise erkannt. Nach Opificius (Chem.-Ztg. 12, 477; 1888 löst sich Mennige außerdem in Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 und etwas metallischem Kupfer. Verdünnte Salpetersäure, wäßrige Essigsäure bilden Bleisalze unter Abscheidung von Superoxyd. Wenig konzentrierte Salzsäure wirkt ebenso; konzentrierte liefert im Überschuß angewendet Bleichlorid und Chlor. Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt Mennige unter Sauerstoffentwicklung und Bildung von Bleisulfat. Natronlauge ist ohne Einwirkung. Nach Frühling (Zeitschr. f. angew. Chem. 2, 68; 1889) soll der beim Behandeln

der Mennige mit verdünnter Salpetersäure und Zucker oder Wasserstoffsuperoxyd bleibende unlösliche Rückstand nicht mehr als 1 % betragen, wenn die Mennige für pharmazeutische Zwecke verwendet werden soll, während er bis auf 10 % steigen kann, wenn es sich um Verwendung zur Herstellung von Ölfarbe, Kitt usw. handelt. Sacher, Chem.-Ztg. 32, 62; 1908 wendet zur Lösung der Mennige in Salpetersäure an Stelle von Wasserstoffsuperoxyd den Formaldehyd an. Ausführung s. Bd. II, S. 95. Nach P. Beck (l. c.) verwendet man hierzu 30 proz. Wasserstoffsuperoxyd. Diese Methode ist auch anwendbar bei der Bestimmung des unlöslichen Rückstandes in sog. Mischmennige, d. h. einer mit Baryumsulfat verschnittenen Mennige. Ausführung der Methode s. Band II, S. 94.

B. Bestimmung des Gehaltes an Bleisuperoxyd. a) Maßanalytisch. Die früher verwendete maßanalytische Methode von A. Lux mittels $^1/_5$ Normaloxalsäure und Permanganat (Zeitschr. f. anal. Chem. **19**, 153; 1880) liefert nach P. Beck weniger genaue Resultate als die jodometrische Methode von Topf und Diehl, Zeitschr. f. anal. Chem. **26**, 296; 1887. Die Ausführung s. Bd. II, S. 95. Über eine Abänderung dieser Methode mittels Anwendung von Kohlensäure s. P. Beck (l. c.)

Von sonstigen maßanalytischen Methoden sind noch zu erwähnen die Methode von M. Liebig jr., Zeitschr. f. angew. Chem. 14, 828; 1901, wonach 0,5 g der Probe in einem Erlenmeyer mit 25 ccm $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung und 10 ccm einer ca. 30 proz. Essigsäure versetzt, durch Schütteln gelöst, 10 ccm Jodkaliumlösung (1 : 10) und 2—3 ccm Jodzinkstärkelösung zugegeben und mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung zurücktitriert werden. Die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter Jodlösung multipliziert mit 239 ergibt die Prozente PbO_2 in der Mennige. Das Ende der Reaktion ist durch den Umschlag der Farbe des zitrongelben Jodbleis in ein schmutziges Dunkelgelb erkennbar.

E. Szlerkhers, Ann. Chim. anal. app. 7, 214; Chem. Zentralbl. **1902**, II, 305, verwendet Natriumnitrit, das mit PbO_2 nach folgender Gleichung reagiert:

$$PbO_2 + 2\,HNO_3 + NaNO_2 = Pb(NO_3)_2 + NaNO_3 + H_2O.$$

5 g Minium werden mit 100 ccm siedendem Wasser und 5—7 ccm reiner Salpetersäure $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, auf ca. 50° abkühlen gelassen und tropfenweise mit einem Überschuß einer titrierten Natriumnitritlösung (ca. 1 proz.) versetzt; das unangegriffene Nitrit wird mit $KMnO_4$-Lösung (0,8 proz.) zurücktitriert.

Eine kritische Überprüfung der Methoden geben Chwala und Colle in der Zeitschr. f. anal. Chem. **50**, 209; 1911, wobei sie folgende Ausführungsform der Duxschen Methode empfehlen: Auf 1—2 g Bleisuperoxyd gießt man 100 ccm kalte Normalsalpetersäure und 25 ccm Normaloxalsäure. Man erhitzt bis zu völliger Zersetzung, die nach 10—15 Minuten eintritt. Hierauf titriert man bei 70—80° mit Normal- oder $^1/_5$ Normalpermanganallösung, läßt die Hauptmenge rasch zufließen und titriert rasch bis zur Beendigung weiter.

b) Gewichtsanalytisch. H. Forestier (Zeitschr. f. angew. Chem. 11, 176; 1898) schlägt zur Bestimmung des Bleisuperoxydes Essigsäure vor:

$$Pb_3O_4 + 4\,C_2H_4O_2 = PbO_2 + 2\,Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2\,HO.$$

1 g Mennige wird mit 10 ccm Essigsäure von 10^0 und 20 ccm destilliertem Wasser auf dem Wasserbade während ½ Stunde erwärmt. Das ausgeschiedene Bleisuperoxyd wird durch direkte Wägung oder Titration bestimmt.

Tocher (Pharm. Journ. 64, 310; Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, 392), empfiehlt folgende Modifikation eines von Sutton angegebenen Verfahrens zur Bestimmung des Gehaltes der Mennige an Bleisuperoxyd.

2,064 g Mennige werden mit 50 ccm N.-Salpetersäure (1,05 spez. Gew.) kalt behandelt; PbO löst sich und PbO_2 bleibt ungelöst. Erhitzt man nun bis fast zum Sieden und setzt 50 ccm $^1/_5$ N.-Oxalsäure zu, so wird das PbO_2 fast vollständig gelöst; man versetzt nun mit etwas verd. Schwefelsäure und titriert mit $^1/_5$ N.-Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rotfärbung. Die Anzahl Kubikzentimeter der verbrauchten Permanganatlösung abgezogen von 50 gibt den Prozentgehalt der Mennige an Bleisuperoxyd an.

Er empfiehlt auch noch eine Methode, bei welcher Mennige mit Salpetersäure von 1,2 spez. Gew., dann mit $Ba(OH)_2$, Na_2SO_4, H_2SO_4, Oxalsäure und Permanganat behandelt wird.

Glüht man Mennige im bedeckten Tiegel, so verlieren gute Sorten 2,4—2,6 % Sauerstoff; schlechtere weniger, bis herab zu 1,3 %.

Der Gehalt der Handelssorten von Mennige an Bleisuperoxyd schwankt zwischen 26,32 und 34,89 %. Im Handel kommen Verschnittsorten unter den Bezeichnungen „Mischungsmennige“ und „Mennigebeisorten“ vor.

Die Lichtechtheit der Mennige ist besonders im Pulver nicht viel größer als die des Zinnobers. Sie schwärzt sich durch Oxydation zu Bleisuperoxyd. Als Ölfarbe ist sie weit beständiger.

Verhalten in Mischung; Zinkweißechtheit. Es war schon im Mittelalter bekannt, daß Mennige (Saturnrot) sich mit Kupferfarbstoffen wie Grünspan nicht verträgt. Dasselbe ist mit den Giftgrünen, Schweinfurtergrün, Scheeles Grün usw., der Fall. Es tritt hierbei wahrscheinlich Bildung von Bleisuperoxyd ein. 8 proz. Ausmischungen von Mennige mit Zinkweiß verblaßten innerhalb eines Monats (November) als Wasserfarbe unter Glas und im direkten Sonnenlicht beträchtlich.

Die Mennige beeinflußt von allen mineralischen Farbstoffen die Trockenzeit der trocknenden fetten Öle am meisten (Bleiverseifung). Sie bildet damit rasch sich verhärtende Pasten, die, wie erwähnt, als Kitte zur Dichtung von Maschinenteilen usw. verwendet werden. Die Zweckdienlichkeit der Mennige als Grundiermaterial für Eisenanstriche wird neuerdings in Frage gestellt. Nach Toch soll sie das Rosten des Eisens durch Sauerstoffübertragung befördern; doch ist Mennige ein Sauerstoff aufnehmendes Oxyd des Bleis. Ob die Bildung von Bleipflaster und deren Hydrolyse Anlaß zur örtlichen Ansammlung größerer

Mengen von Feuchtigkeit und damit zum Rosten des Eisens gibt, steht dahin. Bei der heute fast allgemeinen Annahme, daß Bleipflaster der Hydrolyse nicht stark unterliegen, scheint obige Annahme nicht genügend begründet. Nach Janoin geben die im Meerwasser an Schiffsanstrichen mit Mennige infolge des Kochsalzgehaltes auftretenden galvanischen Ströme Anlaß zum Rosten der Schiffböden. Es ist daher in Frankreich und England die Verwendung der Mennige zu diesem Zwecke untersagt und an deren Stelle die Eisenmennige eingeführt.

Geschönte Mennige; ältere Zinnoberimitationen. Es kamen früher vielfach Erzeugnisse als Zinnoberersatzmittel in den Handel, die ihre Färbung auf künstlichem Wege durch Anfärben von Mennige mit Eosin oder Azofarben oder durch Niederschlagen solcher auf dieser erhielten. Gegenwärtig sind sie durch die weit besseren Zinnoberersatzmittel aus wasser- und ölechten Teerfarbstoffen (neuere Signalrote) fast völlig verdrängt. Zu den älteren Fabrikaten dieser Art mit der Basis Mennige gehören:

„Carminette gelb" (M. Bottler, Dingl. Journ. 308, 153; 1898), ein schweres, feurigrotes Pulver, gibt, mit destilliertem Wasser erwärmt, eine rosafarbene Lösung mit schön grüner Fluoreszenz, während der größte Teil in Wasser unlöslich bleibt, und besteht aus Mennige, welche durch „Eosin gelblich" gefärbt ist.

„Carminette blau" ist dem vorigen ähnlich und besteht aus einer um eine Nuance dunkler (wie die vorige Sorte) gefärbten Mennige, welche mit einem blaustichigen Eosin gefärbt ist.

Ähnlich beschaffen sind die als „Carminette blaurot, rötlichgelb, feurigrot, feurigdunkel" bezeichneten Produkte.

„Zinnoberimitation" oder „Zinnoberersatz bläulich und gelblich" bestehen ebenfalls aus Mennige, die mit Rose bengale bzw. einer Mischung dieses Farbstoffes mit etwas Cochenillescharlach 2 R gefärbt ist.

Granatrot (M. Bottler, Dingl. Journ. 308, 153; 1898), ein feurigrotes, schweres Pulver, ist mit Crocein gefärbte Mennige, während eine andere Sorte aus Orangemennige, die mit Ponceau 2 R und 3 R gefärbt ist, besteht.

Der Nachweis der Teerfarbstoffe in diesen Fabrikaten erfolgt nach den bei der Ermittlung der Wasser- und Ölechtheit angegebenen Methoden. Beim Übergießen mit verdünnter Salpetersäure werden diese Farbstoffe braun und so die Anwesenheit von Mennige erkannt. Die Mennige wird heutzutage als Basis für Zinnoberersatzmittel auch deshalb fast nicht mehr verwendet, weil sie die darauf niedergeschlagenen oder mit ihr vermengten Teerfarbstoffe nicht selten mit solcher Heftigkeit oxydiert, daß wiederholt Entzündungen vorkamen. (Permanentrote).

Scharlachrot.

Beinamen: Jodinrot, Jodzinnober, Brillantscharlach, Skarletrot.

Dieser nur als Künstlerfarbstoff und früher hauptsächlich in England in der Aquarellmalerei verwendete Farbstoff ist Jodquecksilber In der Natur kommt er als Coccinit vor. Das Skarletrot gehört zu den

unzuverlässigsten mineralischen Farbstoffen und ist dimorph (Mitscherlich, Pogg. Ann. 28, 116; 1833). Die rote Modifikation ist die bei gewöhnl. Temperatur beständige und krystallisiert tetragonal. Beim Erhitzen entsteht die gelbe rhombische Form (M. L. Frankenheim, Journ. f. prakt. Chem. 16, 4; 1839). Beide sind enantiotrop, d. h. wechselseitig ineinander überführbar (O. Lehmann, Krystallphysik I, 167). Die gelbe Modifikation geht selten von selbst, dagegen beim Reiben, Drücken sowie durch Erhitzen unter 120° in die rote über; die Umwandlungstemperatur beider Formen liegt nach W. Schwarz, Preisschrift, Göttingen 1892, bei 126,3°. Die Entstehung der roten Form aus der gelben erfolgt unter Wärmeabgabe (Weber, Pogg, Ann. 100, 127). Das Jodquecksilber zeigt direkte Beziehung zwischen der Thermoreaktion und der Lichtreaktion. Es wird durch Belichtung ebenfalls gelb und kann daher zur Aufklärung der rein physikalischen Lichtwirkungen auf Farbstoffe dienen, wie sie u. a. bei den Zinnobern als vorhanden angenommen werden. In Mischung mit Zinkweiß nimmt es schon nach 24 Stunden (November) schwärzlichviolette Färbung an und geht später in die gelbe Modifikation über. Erstere Lichtreaktion ist reversibel und kann im Sinne der Gleichung

$$(HgJ)_2 \rightleftarrows Hg_2J + J$$

aufgefaßt werden.

Beim Zusammenkommen mit metallischem Eisen erleidet das Jodquecksilber Zersetzung unter Bildung von Quecksilber und Jodeisen. Zur Erkennung benützt man die Farbenwandlung beim Erhitzen. Die Reinheit ergibt sich durch die Sublimierprobe oder durch Lösen in Jodkalium.

Zinnober.

Die Gruppe der Zinnober ist ein typisches Beispiel für solche anorganische Farbstoffe, deren Wertbestimmung durch chemische Analyse allein nicht durchführbar ist. Auch diese Substanzbezeichnung ist als Sammelname aufzufassen, da es eine Reihe von Zinnobern gibt, die bei gleicher Zusammensetzung mit den übrigen Sorten wegen zu geringer Beständigkeit im Lichte maltechnisch minderwertig sind. Der Versuch, die Ursachen dieser Erscheinung auf rein chemischem Wege, also mit der Anwesenheit von technischen Verunreinigungen oder durch eintretende Änderung in der chemischen Zusammensetzung des Zinnobers zu erklären, erwies sich als aussichtslos. Daß Zinnober sich am Lichte schwärzen, war schon im Altertum bekannt (Plinius, Vitruv). Das damals empfohlene Schutzmittel des Überzuges mit Wachs beseitigt das Übel nicht.

D e Ursachen des Verhaltens der natürlichen (Bergzinnober) und künstlichen Zinnober im Lichte sind noch nicht ganz aufgeklärt. Es wurden nacheinander photochemische und photophysikalische Vorgänge angenommen. Schon Berzelius gab an, daß Polymerisation vorliege. Daß es sich nicht um chemische Lichtwirkungen handelt, wurde durch Fuchs, Über Amorphismus, Schweigg. Journ. 67; 1838

wahrscheinlich gemacht, indem er nachwies, daß das amorphe gefällte HgS dieselbe chemische Zusammensetzung besitzt wie Zinnober. Dahin deutet auch die Erfahrung, daß die Schwärzung in trockener Luft und im Vakuum nicht ausbleibt (R. Heumann, Ber. 7, 750; 1874). Es ist daher die Annahme von Guibert, Ann. Chim. Phys. 1816, daß bei Belichtung der Zinnober Reduktion zu Quecksilbersulfür und Hg eintrete, verlassen. (Vgl. auch Barfoed, Journ. f. prakt. Chem. 93, 230.) Daß dieser Vorgang nicht stattfindet, zeigte Lüppo-Cramer (Eders Jahrbuch der Phot. und Reprod.-Technik **1903**, S. 38), da sich eine durch Belichtung geschwärzte Emulsion von Zinnober in Gelatine durch den Farmerschen Abschwächer nicht heller erhalten ließ; es war also kein metallisches Quecksilber gebildet worden.

Fuchs nahm bekanntlich (l. c.) an, daß durch Belichtung des Zinnobers dasselbe amorphe schwarze Schwefelquecksilber entstehe, das man durch Fällen von Quecksilberoxydsalzen mit Schwefelwasserstoff erhält. Diese Annahme erscheint gezwungen, wenn man die Lichtwirkung auf Zinnober als Thermoreaktion auffaßt. So beruht die Enantiotropie des Jodquecksilbers auf Wechsel der Krystallsysteme beider Formen. A. Eibner fand, daß das durch Erhitzen sublimierter oder auf nassem Wege hergestellter Zinnober entstehende schwarze Sulfid durch Erhitzen mit konz. Kaliumpentasulfidlösung nicht in Zinnober übergeht, während bekanntlich das gefällte HgS auf diese Weise meist relativ leicht umwandelbar ist. Außerdem beobachtete Frankenheim schon im Jahre 1839 ein krystallinisches Umwandlungsprodukt des Zinnobers durch Wärme. Demnächst ist für die Erforschung der Ursachen der Schwärzung der Zinnober im Lichte die Entdeckung der Dimorphie des natürlichen Schwefelquecksilbers durch Moore, (Journ. f. prakt. Chem. 17, 319; 1870) wichtig. Es kommt nämlich in zwei krystallinischen Modifikationen vor: als Zinnabarit (Zinnober), der zumeist hexagonal (rhomboedrisch) krystallisiert und als schwarzer Metazinnabarit, welcher nach Moore und Groth tesseral (tetraedrisch) vorkommt. Dieser findet sich relativ selten auf und neben Zinnober in Kalifornien, Idria, der bayer. Pfalz usw. und wurde anfangs für amorph gehalten. Groth fand, daß beide Modifikationen wechselseitig ineinander überzugehen vermögen (Paramorphismus). Es gibt also auch tesseralen Zinnober und hexagonalen Metazinnabarit. Beide Formen unterscheiden sich ferner stark bezüglich der spez. Gewichte. Zinnober = 8,09; Metazinnabarit = 7,67. Beim Übergang in letzteren findet also Volumvergrößerung statt. Es bestehen hier demnach ganz ähnliche Verhältnisse wie bei den enantiotropen Formen des Jodquecksilbers. Wie bei diesem die gelbe aus der roten, so entsteht hier die schwarze aus der roten. Die Analogie ist auch insofern vorhanden, als der Metazinnabarit durch Reiben z. Teil in rotes Sulfid verwandelt wird. Es sind also auch hier die Umwandlungen reversibel. Dagegen scheint das durch Erhitzen von Zinnober erhaltene schwarze Schwefelquecksilber kein Analogon des Metazinnabarits zu sein, da es weder durch Reiben noch durch Erwärmen mit Pentasulfid in Zinnober

übergeht, sondern erst über der Sublimationsgrenze bei ca. 500° in diesen rückverwandelt wird. Es scheint ein zu großes spez. Volumen zu haben. Über die Beziehung der Umwandelbarkeit derartiger Stoffe zu ihrem spez. Volumen stellte W. Spring (Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 371; 1899) interessante Untersuchungen an. Er konnte gefälltes HgS auch bei hoher Temperatur und gleichzeitigem Druck nicht in Zinnober verwandeln. Die Ursache liegt in den Unterschieden der spez. Volumina beider Modifikationen. Sublimierter Zinnober hatte bei einem spez. Gewicht von 8,1587 bei 15,8° das spez. Vol. 122,569; das gefällte Sulfid bei einem spez. Gewicht von 7,6243 bei 18,3° das spez. Volumen 131,160. Dagegen stellte Spring durch Erhitzen von Zinnober im Kohlensäurestrom eine schwarze Modifikation mit dem spez. Vol. 124,385 bei 17° und dem spez. Gew. 8,0395 dar, die sich schon bei starkem Reiben in Zinnober verwandeln läßt. Es bildet also das Beispiel: Schwarzes HgS — Zinnober keine Ausnahme von dem Satze van 't Hoffs über die Zustandsänderungen fester Stoffe durch Druck (Etudes de dynamique chimique; Amsterdam 1882, S. 155), doch ist es nicht so einfach wie jenes der beiden Modifikationen des Jodquecksilbers und nicht durchgehend reversibel, da es anscheinend mindestens vier schwarze Zustände des Stoffes HgS gibt: den Metazinnabarit, das nach Spring aus Zinnober im Kohlensäurestrom erhaltene Sulfid, das auf gewöhnliche Weise aus diesem durch Erhitzen erhaltene und das gefällte amorphe.

Andere Bedingungen der Umwandlung bestehen beim Digerieren des Quecksilbermohrs, des Gemenges von Quecksilber und Schwefel, das man durch Zusammenreiben, beider erhält oder des gefällten HgS mit Kaliumpentasulfidlösung. Hier finden die Übergänge in Zinnober schon bei gewöhnlicher bzw. Wasserbadtemperatur statt. Diese auf nassem Wege hergestellten Zinnober unterscheiden sich von den nach dem trockenen Verfahren erhaltenen bestimmt durch niedrigere Umwandlungstemperaturen beim Übergang in die schwarze Form. Es ist daher nicht von vornherein anzunehmen, daß die Zinnober beider Darstellungsarten gleich lichtbeständig sein müßten. Tatsächlich ist so gut wie einwandfrei nachgewiesen, daß die nach dem nassen Verfahren hergestellten Zinnober relativ lichtunecht, die Bergzinnober und auf trockenem Wege hergestellten Zinnober relativ lichtecht sind.

Es besteht wahrscheinlich ein Zusammenhang zwischen dem Paramorphismus der beiden natürlichen Modifikationen des HgS, d. h. ihren Dichten und spez. Volumen mit der Krystallform und der Lichtbeständigkeit. Ein nach Metazinnabarit krystallisierender Zinnober dürfte in Wärme und Licht unbeständiger sein als ein hexagonal krystallisierender. Ob dieselben Verhältnisse bei den künstlichen Zinnobern die vorhandenen Unterschiede in der Lichtechtheit bedingen, ist zu ermitteln.

Nach Schrauf, Jahresber. d. k. k. geolog. Reichsanst. 41, 358; 1891 beruht die Enantiotropie des HgS auf Polymerie derart, daß entsprechend dem spez. Gewicht des Zinnobers von 8,09 und dem des

Metazinnabarits von 7,67 ersterer die Zusammensetzung 21 (HgS) = 7 (Hg_3S_3), letzterer die Formel 20 (HgS) = 10 (Hg_2S_2) besitzt. Ähnliche Beziehungen leitete W. Spring (l. c.) zwischen dem gefällten HgS und dem Zinnober aus der Verschiedenheit ihrer spez. Gewichte und spez. Volumina ab und fand, daß das Molekül des roten Sulfides bezogen auf gleiche Temperatur die Gruppe (HgS) 15 mal enthält, wenn sie die schwarze 14 mal enthält. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangte K. A. Hofmann auf Grund der verschiedenen Schnelligkeit der Umwandlung von Zinnober bzw. schwarzem gefällten HgS in das weiße Sulfochlorid HgS . $(HgCl_2)_2$. Der Vorgang der Schwärzung der Zinnober durch Wärme bestände demnach in Depolymerisation. (Vgl. W. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, **1909**, S. 303.)

Zinnober wird jetzt in Deutschland fast ausschließlich nach dem nassen Verfahren hergestellt. In Idria wird er teilweise noch auf trockenem Wege erhalten. Das chinesische Verfahren ist ebenfalls ein trockener Prozeß, den schon Geber kannte. Die erste Darstellung auf nassem Wege ist von Gottfried Schulz im Jahre 1687 beschrieben; sie soll aber schon Albertus Magnus bekannt gewesen sein. Einzelheiten der Fabrikation siehe Zerr und Rübencamp, 2. Aufl., S. 544. Hier soll nur eine Hypothese von Ditte, Ann. de chimie et phys. (8) **12**, 229; 1907 über die Entstehung des Zinnobers auf nassem Wege erwähnt werden. Ditte studierte u. a. die Zusammensetzung der Doppelsalze des Quecksilbersulfides mit Kaliummonosulfid, von welchen das weiße Salz HgS . K_2S + 5 H_2O schon im Jahre 1829 von Brunner entdeckt und analysiert ist (Pogg. Ann. **15**, 593), und fand, daß dieses Doppelsalz spontan in ein schwarzes ebenfalls, krystallisiertes Salz von der Formel (HgS) 5 . K_2S + 5 H_2O übergeht, sowie daß letzteres unter nicht näher bekannten Bedingungen eine rote Modifikation bildet. Von dieser nimmt Ditte an, daß sie die Vorstufe zur Bildung des Zinnobers sei. Nun bildet sich das erwähnte weiße Doppelsalz und die übrigen nur bei der Auflösung von schwarzem HgS oder auch Zinnober in Einfachschwefelkalium; sie zerfallen aber nicht nur mit Wasser, sondern auch bei Zugabe von Kaliumpentasulfid unter Bildung von schwarzem HgS. Bei der Darstellung des Zinnobers auf nassem Wege wird dagegen ausschließlich das Fünffachschwefelkalium, und zwar bei Gegenwart von überschüssigem Schwefel verwendet. Es kommt also nur bei fehlgeleiteter Operation, d. h. bei Mangel an Schwefel vor, daß sich geringe Mengen des Monosulfides und damit des Brunnerschen weißen Doppelsalzes bilden. Da es großenteils in Lösung bleibt, kommt es in solchen Fällen zu einem Verlust an Quecksilber Bei richtig geleiteter Operation wird dagegen dieses Salz, wenn es sich intermediär bilden sollte, durch das mittels des Schwefels regenerierte Pentasulfid unter Bildung von schwarzem HgS zerlegt, das sich dann langsam in Zinnober umwandelt. Das Brunnersche weiße und das schwarze und rote Doppelsalz von Ditte besitzen also keine praktische Bedeutung bei der Darstellung des Zinnobers auf nassem Wege. Wenn das weiße Salz bei unrichtiger Darstellungsweise noch vorhanden ist, schwärzt

sich der Zinnober beim Auswaschen mit Wasser infolge Zerlegung des ersteren.

Technische Verunreinigungen. Die aus Quecksilber, Schwefel und Pentasulfid auf nassem Wege hergestellten Zinnober können sowohl freies Quecksilber als freien Schwefel enthalten. In 108 verschiedenen Zinnobersorten deutscher und österreichischer Fabriken fand A. Eibner 60 % schwefelhaltige und 25 % quecksilberhaltige. Außerdem finden sich in allen technisch reinen Zinnobern Spuren von Eisen. Nach Alsberg soll ein Gehalt an freiem Quecksilber das Schwarzwerden der Zinnober im Lichte begünstigen (Chem. Zentralbl. 1871, 338). A. Eibner konnte diese Wahrnehmung nicht machen. Mehrere Zinnober bekannter Lichtechtheit veränderten diese nach dem Abreiben mit Quecksilber in keiner Weise. Die Quecksilbermengen in technischen Zinnobern sind übrigens minimal. Nach Leuchs, Vollständige Farben- und Färbekunde, Nürnberg 1825, soll man quecksilberhaltigen Zinnober durch Digerieren mit verdünnter Salpetersäure lichtecht machen können. Dies ist nicht der Fall. A. Eibner fand, daß man quecksilberhaltigen Zinnober mit Salpetersäure weiß kochen kann, falls die Menge des ersteren hinreichend ist. Es bildete sich hierbei das von Heumann schon isolierte weiße Sulfidnitrat $Hg(NO_3)_2 . 2 HgS$. Näheres siehe Fr. Cramp, Journ. f. prakt. Chem. 14, 299; 1876. Dieses Salz verändert sich im Lichte in ähnlicher Weise wie das weiße Doppelsalz $HgCl_2 . 2 HgS$, das innerhalb 12 Stunden schwarz wird. Erwärmen eines quecksilberhaltigen Zinnobers mit Salpetersäure erhöht also seine Lichtempfindlichkeit, da sich unter diesen Umständen das Sulfidnitrat von Heumann bildet. Dagegen beeinträchtigen die bei technischen Zinnobern beobachteten geringen Schwefelgehalte deren Lichtechtheit nicht. A. Eibner fand, daß weder das Ausziehen des Schwefels mit Schwefelkohlenstoff die Lichtechtheit eines Zinnobers verbessert, noch zugesetzter Schwefel sie verringert.

Bergzinnober wird gegenwärtig nur mehr selten verkauft, da er an Schönheit des Tones die künstlichen und besonders die auf nassem Wege hergestellten Sorten nicht erreicht. Die gegenwärtige Nomenklatur der Zinnober läßt nicht zwischen den auf nassem und den auf trockenem Wege hergestellten unterscheiden. Die Fabrikate werden gewöhnlich nach der Nuance als hell und dunkel gehandelt. Die „Carminzinnober“ sind auf nassem Wege hergestellt. Die häufig zu findende Angabe, daß sie Englischrot enthielten, ist unzutreffend. Dieser Name ist reine Nuancebezeichnung. Die Fabrikbezeichnung wird entweder in Zahlen oder Buchstaben ausgedrückt. Unter der Bezeichnung „chinesischer Zinnober“ werden besonders feurige und gut lichtechte Zinnober gehandelt.

Analyse. Freies Quecksilber, freier Schwefel und Eisen werden am besten durch Lösen der Zinnober in Kaliummonosulfid (1 : 1) erkannt. Schon Brunner beobachtete, daß sie sich darin außerordentlich leicht lösen. Die Lösung ist nach dem Absetzen des Eisensulfides farblos. Ist freies Quecksilber vorhanden, so setzt es sich nach einiger Zeit am Boden des Gefäßes als grauer Schleier ab. Freien Schwefel erkennt man

an der gelben Färbung der Lösung, die allerdings nach einiger Zeit zurückgeht, da der Schwefel vom Kaliummonosulfid langsam gebunden wird. Dieser kann auch in der üblichen Weise durch Digerieren mit Kalilauge oder Extraktion mit Schwefelkohlenstoff nachgewiesen werden, falls er im krystallinischen Zustande vorhanden ist.

Die quantitative Bestimmung erfolgt durch Ausziehen mit Sodalösung und Oxydation zu Sulfat. Zur Ermittlung von fremden Zusätzen wie Spat, Ton, Mennige, Chromrot, Ziegelmehl, Englischrot usw., die übrigens heutzutage kaum mehr vorzukommen scheinen, diente früher die Sublimiermethode. Zum qualitativen Nachweis dieser Verunreinigungen oder absichtlichen Zusätze bedient man sich besser des Einfachschwefekaliums. Nach dem Filtrieren darf anfangs nicht mit Wasser, sondern nur mit verdünnter Kalilauge gewaschen werden, da sich sonst das gebildete Brunnersche Salz unter Abscheidung von schwarzem HgS zerlegt. Drachenblut und Teerfarbstoffe erkennt man durch Ausziehen der Proben mit Alkohol; carminierten Zinnober durch Betupfen mit Ammoniak auf Filtrierpapier. Doch kommen diese Zusätze gegenwärtig kaum mehr vor. Dagegen wird sogenannter Sekundazinnober hergestellt, der auf Spat gearbeitet ist. Zum Nachweis von Schwefelarsen kocht man mit Natronlauge, säuert mit Salzsäure an und leitet Schwefelwasserstoff ein. Den gebundenen Schwefel bestimmen Jannasch und Lehnert (Zeitschr. f. anorg. Chem. 12, 129) durch Verbrennen des Zinnobers im Sauerstoffstrom, Auffangen der flüchtigen Produkte in Wasserstoffsuperoxyd, Lösen des übergegangenen Quecksilbers in Königswasser, Verdampfen zur Trockne, Aufnehmen mit Wasser und Salzsäure und Fällen mit Chlorbaryum.

Färbung und Lichtechtheit der Zinnober. Die auf nassem Wege hergestellten Zinnober weisen eine viel größere Skala von Tönen auf als die nach dem Sublimierverfahren hergestellten und unterscheiden sich von diesen auch durch größere Brillanz. Sie sind daher mehr begehrt. Man erhält auf nassem Wege verschiedene Helligkeitsstufen und Sättigungsgrade des Haupttones, vom hellsten feurigen Orange bis zum dunklen stumpferen Blaurot. Bei derselben Darstellungsweise erhält man fast immer eine hellere neben einer dunkleren Sorte, die durch Schlämmen getrennt werden können. Diese Farbenunterschiede sind also auch hier wie bei den Quecksilberoxyden, Eisenoxyden usw. Funktionen der Korngröße.

Nach Church (l. c.) und A. W. Keim (Techn. Mitt. f. Malerei 23, 212; 1907) sollen die hellsten künstlichen Zinnober die am Lichte unbeständigsten sein. Hiergegen beobachtete A. Eibner an 108 Einzelproben, daß von den auf nassem Wege hergestellten Zinnobern die dunkleren blaustichigen und mitteltonigen Sorten innerhalb derselben Zeit weit stärker nachdunkelten als die hellsten. Die Lichtunechtheit der künstlichen Zinnober ist also nicht proportional der Kornfeinheit.

Es wurde schon erwähnt, daß sich unter den nach dem nassen Verfahren hergestellten Zinnobern die lichtunechtesten befinden. Von

50 Sorten, worunter 3 auf trockenem Wege hergestellte, waren innerhalb 4—5 Tagen 30 % sehr deutlich nachgedunkelt. Von 58 Proben größtenteils auf nassem Wege dargestellter Zinnober deutscher und österreichischer Herkunft hatten sich innerhalb eines halben Jahres nur 30 % unverändert erhalten; darunter die nach dem trockenen Verfahren hergestellten und die Bergzinnober. Nach Verlauf eines Jahres waren nur die sublimierten und natürlichen Zinnober fast bzw. ganz unverändert. Bei einigen Carminzinnobern wurde, nachdem durch Belichtung die erste Verdunkelung eingetreten war, im Dunkeln Zurückgehen auf den ursprünglichen Ton beobachtet. Auch diese Lichtreaktion ist also, wie es scheint, im ersten Stadium reversibel. Ist die Schwärzung einmal stärker geworden, so beginnt sie irreversibel zu werden. (Vgl. u. Pariserblaue.) Gewöhnlich tritt die Verdunkelung der Zinnober im Lichte flächenweise auf. Es ist indes lange bekannt, daß daneben auch fleckenweise Verdunkelung vorkommt. Sie wird an Miniaturen aus dem Mittelalter nicht selten beobachtet. (Vgl. A. W. Keim, l. c.) Die Erklärung dieser Vorgänge steht noch aus. Es handelt sich entweder um örtliche Einflüsse der Bindemittel oder um das Vorhandensein einer besonders leicht umwandelbaren Modifikation des Zinnobers an den betr. Stellen. In Rücksicht auf den ersteren Erklärungsversuch sind die Angaben von Alsberg (l. c.) bedeutsam, wonach Zinnober beim Überleiten von Dampf rasch schwarz wird, und die Beobachtung von Heumann (l. c.), daß diese Beschleunigung auch durch Ammoniak und Laugen erzielt wird. Dieser zeigte auch, daß Zinnober beim Verreiben auf Kupferblech dasselbe unter Bildung von Schwefelkupfer schwärzt.

Verhalten in Mischung; Zinkweißechtheit. Die vielfachen Angaben über Wechselzersetzung des Zinnobers mit Bleiweiß und anderen Bleifarben beruhen, soweit technisch reines Schwefelquecksilber in Betracht kommt, auf Irrtum. Versuche haben ergeben: 1. Freien Schwefel oder Schwefelalkalien enthaltende Zinnober verfärben sich beim Kochen mit Bleizuckerlösung sowie beim Erwärmen mit reinem vom Bleizucker befreiten Bleiweiß in Dunkelbraunrot. 2. Entschwefelte Zinnober behalten in gleicher Weise behandelt die Farbe bei. Mischungen von reinen Zinnobern und reinem Bleiweiß in Wasser aufgeschlämmt veränderten die Farbe innerhalb eines Jahres nicht. Nach 3 Jahren waren sie oberflächlich dunkel geworden, und zwar nur durch Umwandlung des Zinnobers in die schwarze Modifikation. Ölaufstriche von Mischungen der reinen Farbstoffe hielten sich im Dunkeln innerhalb 6 Jahren unverändert. Es hat hiernach die Fabrikation allerdings ein Interesse daran, Zinnober, welche noch freien Schwefel oder Schwefelalkalien enthalten, einer Reinigung zu unterziehen.

Der Eintritt der Verdunkelung der Zinnober im Lichte wird weder durch Mischen mit Bleiweiß, Zinkweiß, Kreide, Lithopon noch durch Baryumsulfat aufgehoben. Das Zinkweiß übt noch insofern eine besondere Wirkung aus, als bei hellen Ausmischungen Aufstriche mit arab. Gummi innerhalb 14 Tagen wie die Ausmischungen mit den anderen weißen Farbstoffen deutlich vergrauen, von da ab aber deutliches Ver-

bleichen aufweisen. Es tritt also hier anscheinend Oxydation des Zinnobers auf.

Zinnoberimitationen (s. u. Mennige S. 540). Die älteren Zinnoberersatzmittel hatten noch die Mennige als Basis. Neuerdings verzichtet man darauf, durch das spez. Gewicht dieser Farben die Täuschung zu erwecken, daß es sich um Zinnober handle. Eine Reihe neuerer und neuster relativ sehr lichtechter roter Teerfarbstoffe (vgl. Helioechtrot, Permanentrote usw.) ermöglichte es, Zinnoberersatzmittel für Anstrich als Signalfarbe, für Bunt- und Tapetendruck usw. herzustellen, die bezüglich Lichtechtheit den dort gestellten Anforderungen weitgehend genügen und naturgemäß die Eigenschaft des Schwarzwerdens nicht zeigen. Neuerdings scheint sich von den mineralischen Farben das Cadmiumrot hell (s. dieses) in Öl als Zinnoberersatz zunächst für Künstlerzwecke einzuführen.

Antimonzinnober (mineralischer Kermes).

Dieser Farbstoff hat seine frühere Bedeutung in der Malerei verloren, zunächst wohl deshalb, weil die Darstellung eine relativ komplizierte ist und nicht immer die gewünschte Nuance erreicht wird. Nach den ersten Beobachtungen von Himly (1842) erhält man durch Einwirkung von unterschwefligsauren Salzen auf Lösungen von Antimonbutter Fällungen, deren Ton von Dunkelorangerot bis Carmoisinrot variieren kann. Die Methode wurde von Strohl, Mathieu Plessy, Kopp, R. Wagner verbessert. Kopp [1]) verwendete unterschwefligsauren Kalk, Wagner Lösungen von Brechweinstein, Weinsäure und Thiosulfat.

Nach älteren Anschauungen ist der Antimonzinnober eine allotrope Modifikation des schwarzen Antimontrisulfids (Grauspießglanzerz) [2]). Jetzt wird es als Oxysulfid von der Formel $Sb_6S_6O_3$ betrachtet. Antimonzinnober hat bei richtiger Darstellung rein rote Farbe ohne Stich ins Gelbe oder Blaue, zieht aber etwas ins Braune. Beim Erwärmen mit Sodalösung und mit Kalkwasser dunkelt er stark nach: ist also nicht kalkecht. Mit Kalilauge wird er gelbrot; beim Erhitzen schwarz, ohne zu sublimieren, und unterscheidet sich hierdurch vom Zinnober. Vom Chromrot unterscheidet sich Antimonzinnober dadurch, daß er nicht wie dieses in starker Kalilauge löslich ist und beim Digerieren mit Essigsäure nicht gelb wird. Nach Mierzinski, Handbuch der Farbenfabrikation I. 516 ist Antimonzinnober licht- und luftecht.

Cadmiumrot.

Dieser erst vor kurzer Zeit in den Handel gekommene Farbstoff erweist sich schon durch die Farbe seines Pulvers als verschieden von dem manchmal Cadmiumrot genannten tiefsten Cadmiumorange (Cadmium red). Er wird gegenwärtig in zwei Nuancen angeboten: als

---

[1]) Dingl. Polyt. Journ. 4, 296.

[2]) Nach Fuchs, Pogg. Ann. 31, 518, wird das geschmolzene graue Antimontrisulfid bei raschem Abkühlen amorph und nimmt hyazinthrote Färbung an.

Cadmiumrot hell und dunkel. Beide Sorten bilden unscheinbare Pulver etwa von der Farbe der Pozzuolanerde, geben aber in Öl angerieben derartig feurig rote Töne, daß diese Farben zurzeit als Zinnoberersatz und Künstlerölfarbe verwendet werden.

Zusammensetzung: Beide Sorten des älteren Cadmiumrot enthalten nach Eibner [1]) Cadmiumsulfid in überwiegender und Cadmiumselenid in geringen Mengen; außerdem Spat als Verdünnungsmittel. Das Selencadmium ist der Träger des Tones dieser Farben. In welcher Weise die rein rote, von jedem Gelbstich freie Nuance dieser Farben zustande kommt, ist noch unbekannt; jedoch ist anzunehmen, daß eine chemische Verbindung, isomorphe Mischung oder feste Lösung von Cadmiumsulfid mit Cadmiumselenid, vorliegt und kein mechanisches Gemenge. [Vgl. das Vorkommen von Selenschwefel, Schwefelselenzinkquecksilber (Guadalcaparit), Schwefelselenquecksilber (Onofrit)]. Versuche haben ergeben, daß der Spat in diesen Farben höchst wahrscheinlich nicht als Verschnittmittel, sondern als Substrat vorhanden ist, ohne welches die betr. Nuance nicht herstellbar war. Reines Schwefelselencadmium hat etwa die Farbe des Caput mortuum. Die hellen Sorten dieses Cadmiumrot enthalten ca. 76, die dunklen ca. 58 % Baryumsulfat. Die neuesten Fabrikate dieser Art enthalten keinen Spat. Es wirkt also hier das überschüssige Cadmiumgelb als Substrat. Je nach Wahl des Substrates und Menge des vorhandenen Selens können Nuancen von Cadmiumrot bis ins Purpurfarbige hergestellt werden. Als Wasser- und Temperafarbe ist das Cadmiumrot nicht anwendbar, weil diese Bindemittel nicht die nötige Vertiefung des Tones des pulverförmigen Farbstoffes hervorrufen.

Qualitative Analyse. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure entbinden die Cadmiumrotfarben zunächst Schwefelwasserstoff; hierauf wird die Farbe schmutzig rot und dann grau, wobei der rettichartige Geruch nach dem sehr giftigen Selenwasserstoff bemerkbar wird. Letzteren erkennt man auch durch das Auftreten weißer Nebel von seleniger Säure beim Anzünden des Gases. Leitet man dieses in Wasser oder wäßrige schweflige Säure, so scheidet sich rotes Selen ab. Der Farbstoff löst sich bei längerem Kochen bis auf den Spat entweder ganz auf, oder es hinterbleibt neben diesem graues pulverförmiges Selen. Die spatfreien Sorten hinterlassen nur Spuren von Selen

Quantitative Analyse. Man erwärmt eine abgewogene Probe mit Salpetersäure (spez. Gewicht 1,4) bis zum Weißwerden, verdünnt mit Wasser, läßt zwei Stunden stehen, filtriert und bestimmt den Spat. Das Filtrat wird konzentriert und mit Salzsäure eingedampft, bis die Salpetersäure zerstört ist. Aus der verdünnten Lösung wird die Schwefelsäure durch Chlorbaryum und im Filtrate das Selen durch Sättigen mit gasföimiger schwefliger Säure gefällt und nach dem Trocknen bei 105° gewogen. Aus dem Filtrate fällt man nach Vertreiben der schwefligen Säure das Cadmium durch Schwefelwasserstoff, glüht das Sulfid im

---

[1]) A. Eibner, Farbenztg. 1908, Nr. 43 u. 44, und Malmaterialienkunde, S. 143.

Schwefelwasserstoffstrom und wägt. Über eine volumetrische Bestimmung der Selenigen Säure mittels Permanganat s. Marino, Chem.-Ztg. 33, 651; 1909.

Lichtechtheit. Die Cadmiumrote scheinen im Lichte ebenso beständig zu sein als die technisch reinen Cadmiumgelbe Aquarellaufstriche und Ölaufstriche haben sich innerhalb 2 Jahren nicht verändert.

Verhalten in Mischung; Zinkweißechtheit. Die Cadmiumrote sind ähnlich wie die Cadmiumgelbe unverträglich mit Kupfergiftgrünen. 2 proz. Ausmischungen mit Zinkweiß verblaßten als Aquarellaufstriche in einem Monat unter Glas sehr deutlich.

VI. Blaue Farbstoffe.

Von den natürlichen blauen Farbstoffen finden der Lasurstein (Lapis lazuli) oder das natürliche Ultramarin, dann der Azurit (Kupferlasur, Citramarino) und die Blauerde (Vivianit, phosphorsaures Eisenoxydul) heutzutage so wenig Verwendung, daß von ihrer Besprechung abgesehen werden kann.

Zu den jetzt gebräuchlichen künstlichen blauen Mineralfarbstoffen gehören die Cyaneisenfarbstoffe: Pariserblaue, (Berlinerblau), Turnbullsblau, die Kupfer- und Kobaltblaue und die blauen Ultramarine.

Pariserblaue. (Berlinerblau.)

Beinamen: Diesbachblau, Pinkertsblau, Cyanblau, Ölblau.

Bezeichnungen für besondere Handelssorten bzw. Beisorten: Stahlblau oder Miloriblau, Bronzeblau, Preußischblau, Sächsischblau, Erlanger-, Zwickauerblau, Fingerhutblau, Braunschweigerblau, Raymondsblau, Luisenblau, Hortensienblau, Antwerpenerblau, Mineralblau (Blauspat).

Die Cyaneisenfarbstoffe sind als an der Grenze zwischen den mineralischen und organischen Farbstoffen befindlich zu betrachten und nähern sich nach Entstehung und Eigenschaften den organischen Farblacken: sie sind Eisenoxydlacke der Ferrocyanwasserstoffsäure. E. J. Parry und J. H. Coste, The Chemistry of pigments, London 1902, zählen die Pariserblaue zu den organischen Farbstoffen.

In den meisten Lehrbüchern werden das typische Berlinerblau und die Pariserblaue des Handels noch als identische Stoffe bezeichnet. Parry und Coste sowie Williamson (The Analyst 1896. On the Blue Compounds of Cyanogen and Iron) machten zum ersten Male darauf aufmerksam, daß die unter den Namen Preußischblau, Pariserblau, Stahlblau, Miloriblau usw. auf dem Markte befindlichen Farbstoffe Gemische von Eisen- und Eisenkaliumferrocyaniden sind, während das aus Ferrocyankalium mittels überschüssigen Eisenoxydsalzes in saurer Lösung erhaltene Blau kalifreies Ferrocyaneisenoxyd ist und im Handel nicht vorkommt. Der Handelsname Pariserblau ist also Sammelname.

Tatsächlich sind die damit bezeichneten Farbstoffe nach chemischer Zusammensetzung, Färbung und Beständigkeit beträchtlich verschieden. Schon im Jahre 1847 bezeichnete Selmi die Lösungen der Berlinerblaue als „Pseudolösungen": Studio intorno alle pseudosoluzzioni degli azzuri di Prussia ed all' influenza dei sali nel quastarle: Nuov. Ann. Science Natur. di Bologna 1847 (2), Bd. 8, S. 404; vgl. Icilio Guareschi, Francesco Selmi und die kolloidalen Lösungen: Chem.-Ztg. 34, 1189; 1910. Hiermit hatte Selmi, lange bevor die Kolloidchemie begonnen hatte, eine wissenschaftliche Disziplin zu werden, gezeigt, daß die löslichen und unlöslichen Berlinerblaue und Pariserblaue zu den Kolloiden gehören. Daher rühren auch die in den Handelswaren von Parry und Coste, Williams und neuerdings von Chérix, Etude sur les Bleus de Prusse industrielles; Dissert. Lausanne 1908, gefundenen verschiedenen Gehalte an „Konstitutions-" und „Hydratwasser". Vgl. L. Pelet-Jolivet, Theorie des Färbeprozesses, Dresden 1910, S. 219 und K. Hofmann, a. a. O. Nach Pelet-Jolivet (l. c.) haben die wichtigsten technisch reinen Handelssorten von Cyaneisenfarben folgende Kali- und Wassergehalte:

	Kalium %	Bei 110° zurückbleibendes Wasser
Stahlblau	21	10,5—14
Stahlblau mit Kupferglanz	19,1	26,7
Pariserblau, gewöhnliches	16,8	29,4—37,8
Pariserblau mit Kupferglanz	15,4	33,6
Pariserblau, dunkel	12,25	42
Berlinerblau (theoretisch)	0	28—42

Ch. Chérix (l. c.) nimmt für die Stahlblaue die Formel:

$$K_6\overset{II}{Fe_3}\overset{III}{Fe_4},\ \overset{II}{Fe_6}(CN)_{36};$$

für die unlöslichen Pariserblaue die Formel:

$$K_4\overset{III}{Fe_4}\overset{II}{Fe_2},\ \overset{II}{Fe_5}(CN)_{30}$$

mit wechselnden Mengen von adsorbiertem Wasser an. Vgl. Turnbullsblau. Da nicht alle als wasserunlöslich bezeichneten Handelssorten von Pariserblauen ganz unlöslich in Wasser sind, so kommt für diese noch das lösliche Berlinerblau $Fe_5(CN)_{12}K_2$ als Gemengteil in Betracht.

Darstellung. Die Methode der Fällung von Ferrocyankalium durch überschüssige Ferrisalzlösung, das direkte Verfahren der technischen Darstellung der Cyaneisenfarbstoffe wird nach Zerr und Rübencamp, II. Aufl., nur mehr zur Herstellung einiger weniger Sorten von Pariserblaufarben angewendet, da nach dieser Darstellung Farbstoffe erhalten werden, die sich in bezug auf Schönheit der Töne nicht mit den nach dem indirekten Verfahren dargestellten messen können. Vgl. auch Pelet-Jolivet (l. c.). Zur Herstellung der Stahl-

blaue und Miloriblaue dient fast ausschließlich das indirekte Verfahren. Hiebei wird durch Umsetzung von Ferrosulfat mit gelbem Blutlaugensalz zunächst das Berlinerweiß (Weißteig), Ferrocyaneisenoxydulkali $FeK_2(FeCy)_6$, hergestellt und dieses dann durch verschiedene Oxydationsverfahren in Blau übergeführt. Früher oxydierte man meist durch Einblasen von Luft. Jetzt verwendet man Salpetersäure, Königswasser, Eisenoxydsalze, häufiger Chlor aus Chlorkalk oder chlorsaurem Kali und Salzsäure. Die Bildung dieser Blaue wird meist noch nach folgendem Schema ausgedrückt:

$$\text{I. } Fe(CN)_6K_4 + 2\,(FeSO_4) = Fe_2 \,.\, Fe(CN)_6 + 2\,K_2SO_4$$
$$\text{II. } 3\,[Fe_2Fe(CN)_6] + 3\,O = [Fe(CN)_6]_3 \,.\, Fe_4 + Fe_2O_3.$$

Diese Bildungsgleichungen der Pariserblaue sind unter der Voraussetzung unzulänglich, daß ihre Kaligehalte nicht ausschließlich durch Adsorption in dieselben gelangt sind, sondern teilweise dem Molekül angehören, wie aus der Formel des Berlinerweiß zu schließen ist. Lösliches Berlinerblau wurde früher durch Versetzen von überschüssiger Ferrocyankaliumlösung mit Eisenchlorid erhalten. Technisch wird es unter Zusatz von Glaubersalz zu den Lösungen der Komponenten hergestellt, wodurch es ausgesalzen wird. Man wäscht mit Wasser aus, bis das Waschwasser blau zu werden beginnt. Eine andere Methode beruht auf der Löslichkeit des wasserunlöslichen Berlinerblau in Oxalsäure. Man verreibt es in Teigform mit der krystallisierten Säure auf der Mühle und löst nach einiger Zeit in heißem Wasser. Dieser Farbstoff wurde früher als Tinte, zum Färben von Papier und auch in der Textilfärberei verwendet. In der Maltechnik sollte es keine Anwendung finden, da es das Papier anfärben würde. Doch kommen unter den Preußischblauaquarellfarben solche vor, die in Wasser fast völlig löslich sind.

Physikalische Eigenschaften der Handelssorten von Cyaneisenfarbstoffen. Die als Pariserblaue bezeichneten Sorten kommen in tiefblauen vierkantigen länglichen, sehr dichten und harten, schwer brechbaren Stücken in den Handel und zeigen starken Kupferglanz sowohl außen als auch auf frischen Bruchflächen. Dieser Glanz soll namentlich durch die Art des Trocknens (zuerst langsam bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 75—90°) erzielt werden. Doch scheint auch Pressung angewendet zu werden. Nach Zerr und Rübencamp werden diese Sorten meist nach dem direkten Verfahren hergestellt.

Die Stahlblau oder Miloriblau genannten Farbstoffe bilden dagegen matte vierkantige Stücke von weit hellerer Farbe als Pariserblau. Erstere sind heller als letztere; beide wenig dicht, leicht brechbar und zerreiblich. Beim Reiben nehmen sie nur sehr unvollkommenen Kupferglanz an. Diese Sorten werden, soweit bekannt, ausschließlich nach dem indirekten Verfahren hergestellt. In der Mitte zwischen den beiden ersten Sorten stehen die Bronzeblaue. In den Nuancen bestehen deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Fabrikaten. Neben den typischen grünstichigen Blauen kommen auch Sorten mit

Violettstich vor und mit stumpfen Tönen. Das Färbevermögen der Cyaneisenfarben ist außerordentlich groß. Sie werden hierin von keinem mineralischen Farbstoff erreicht. Andrerseits besitzen sie geringeres Färbevermögen als die meisten blauen Teerfarbstoffe. Außerdem kennzeichnet sich ihr Charakter als Lackfarbstoffe durch ausgesprochene Lasurfähigkeit, die allerdings in dickeren Schichten infolge der starken Lichtabsorption dieser Farbstoffe verloren geht.

Lichtechtheit. Die Lichtempfindlichkeit der Ferrocyanverbindungen und der Ferrocyaneisenblaue ist seit langer Zeit bekannt Über die Veränderlichkeit des gelben Blutlaugensalzes berichtet zuerst Scopoli in Crell, „Die neuesten Entdeckungen in der Chemie", 8, 1; 1783, wonach eine mit Essigsäure versetzte Lösung dieses Salzes im Lichte Berlinerblau abscheidet. Im Jahre 1801 erwähnte Desmortiers in einer Abhandlung betitelt: Recherches sur la décolorisation spontanée du bleu de Prusse in Gilberts Ann. X, 363, daß Berlinerblau im Lichte bei Lichtabschluß, d. h. in Nußöl angerieben, das mit Wasser bedeckt war, die Farbe verlor und weiß wurde. An der Luft kehre die Farbe wieder zurück. Dies scheint die früheste Beobachtung einer reversiblen Lichtreaktion bei Malerfarbstoffen zu sein. Später bestätigten Berthollet 1803, Fr. Link und Pl. Heinrich 1808, Schönbein 1846, Herrschel und Chevreul 1849 die Richtigkeit dieser Beobachtung. Gewöhnlich gilt letzterer als der Entdecker der Lichtempfindlichkeit der Pariserblaue. (Aus Eder, Geschichte der Photographie und Photochemie.) Abney gibt in Phot. Mitt. Juli 1889 an, daß sie auch im luftverdünnten Raume bleichen. Church hält die reversible Lichtreaktion der Pariserblaue für unaufgeklärt. Dies ist nicht der Fall. Es handelt sich um Reduktion zu Berlinerweiß. Die Bleichung kann durch Behandlung der Anstriche mit feuchtem Chlor, Salpetersäuredämpfen und anderen sauren Oxydationsmitteln sofort aufgehoben werden unter Rückbildung von Blau. Diese Lichtreaktion ist also eine chemische, bei welcher das Wasser beschleunigend wirkt. In der Tat beobachtete Church, daß die Luftfeuchtigkeit von größtem Einfluß auf das Verhalten der Pariserblaue im Lichte ist. Umfassende Versuche englischer Autoren wie Reynold, Russel und Abney, Andrew, Rood, Hartley, Winsor und Newton, dann solche des Burlington Fine Arts Club usw. ergaben, daß die Pariserblaue als Aquarellfarben und im unausgemischten Zustande unter normalen Feuchtigkeitsverhältnissen einen mittleren Grad von Lichtechtheit einnehmen. Church fand, daß ein Aquarellaufstrich in trockener Luft in 4 Jahren seine volle Intensität beibehielt, dagegen mit gewöhnlicher Luft in einer Glasröhre eingeschlossen innerhalb 13 Monaten von der Intensität 10, gemessen mit dem Lovibondschen Tintometer, auf die Intensität 1 herabging und meergrün wurde. Church beobachtete auch, daß lösliche Pariserblaue unbeständiger im Lichte sind als unlösliche. Dagegen war ein Ölfarbenaufstrich in 5 Jahren etwas grünlich geworden und hatte nur $^1/_{10}$ der ursprünglichen Intensität verloren. A. Eibner beobachtete bei Pariserblau-Künstler(aquarell)-

farben unter Glas innerhalb 2½ Jahren keine Abnahme der Intensität. Bei 19 verschiedenen Handelssorten von Pariserblauen wurde innerhalb 8 Monaten nur in einem Falle geringe Abnahme der Tonstärke beobachtet.

Zinkweißunechtheit der Pariserblaue. Ganz anders verhielten sich dieselben Sorten in hellen Ausmischungen mit Zinkweiß im Aufstrich mit arab. Gummi. A. Eibner fand, daß es keinen bunten Farbstoff gibt, der von Zinkweiß unter denselben Bedingungen derart rasch im Lichte verändert würde, als die Pariserblaue. 0,5-, 2-, 4-, 8-, 16-, 32- und 64 proz. Ausmischungen aller bekannten Handelssorten von Pariserblau, Stahlblau, Miloriblau usw. verblaßten unter Glas im direkten Sonnenlichte (August) innerhalb 2 Stunden auf ca. halbe Intensität und vergrünten gleichzeitig sehr stark. Das Zurückgehen der Bleichung im Dunkeln hängt von der Intensität des Tones und der Dauer der Belichtung ab. Hellere Mischungen gehen erst nach 4 Monaten im Ton auf die ursprüngliche Stärke zurück, doch bleibt der Grünstich meist bestehen. Daß diese intensiven Veränderungen nicht ausschließlich durch Kondensation des Wasserdampfes der Luft zwischen den Glasplatten (Church) zustande kommen, sondern daneben als spezifische Wirkung des Zinkoxyds aufzufassen sind, ergibt sich zunächst daraus, daß nicht mit Glas bedeckte Proben in derselben Zeit stärker ausblaßten als die unter Glas befindlichen. Es handelt sich also hier wahrscheinlich um eine durch das Zinkweiß erhöhte Wirkung der ultravioletten Strahlen. Das Zurückgehen der Bleichung erfolgt bei den ohne Glasbedeckung belichteten Mischungen rascher als nach der Belichtung unter Glas. Sodann wurde ähnlich wie bei anderen Farbstoffen beobachtet, daß Mischungen der Pariserblaue mit Bleiweiß, Spat, Lithopon und Kreide unter den gleichen Bedingungen weniger leiden als Ausmischungen mit Zinkweiß. Doch ist der Schutz, den diese Verdünnungsmittel den Pariserblauen gewähren, weit geringer als bei anderen bunten Farbstoffen.

In Öl sind die zerstörenden Wirkungen des Zinkweiß auf Pariserblaue weit geringer als bei Anwendung wasserlöslicher Bindemittel.

Verträglichkeit in Mischung, Ölechtheit. Es ist seit langem bekannt, daß Mischungen von Pariserblauen mit Caput mortuum oder Zinnober in Öl nachdunkeln. Wahrscheinlich handelt es sich hier zunächst nicht um chemische Veränderungen, sondern um Trennung der Gemische nach den spez. Gewichten der Farbstoffe. Gleichtonige Aufstriche von Mischungen von Pariserblau und Zinnober in Leinöl bzw. Öllack verhielten sich insofern verschieden, als nur erstere beim Trocknen nachdunkelte. Hier hatte der Zinnober Zeit, sich nach dem spez. Gewichte vom Pariserblau zu trennen. Es kommt hierbei außerdem noch die starke Öllöslichkeit vieler Sorten von Pariserblau in Betracht, welche Diffusionserscheinungen verursachen kann. Ätherische Aufschlämmungen von Pariserblauölfarbe bildeten nach ½ jährigem Stehen noch keine Absätze. Doch scheinen diese kolloidalen Lösungen größere Komplexe zu enthalten als andere derartige Verteilungen, da sie nicht durchs Filter gehen. Es tritt daher auch die Erscheinung des Blutens von Pariserblauen in Öl nicht störend auf. Worauf das Nach-

blauen mancher Zinkgrüne beruht, ist noch nicht bekannt. Die Pariserblaue stehen, soweit bis jetzt geurteilt werden kann, an der Grenze zwischen den durchschlagenden und nichtdurchschlagenden Farbstoffen. Neuerdings wurde beobachtet, daß zwischen Pariserblauen und hellen Cadmiumgelben geringe Wechselwirkung unter Bildung von Rhodaniden bzw. von Ferrocyankalium eintreten kann. Ersteres war bei einem oxalathaltigen, letzteres bei einem cadmiumcarbonathaltigen Cadmiumgelb der Fall. Daß Eisenfarbstoffe wie Englischrot auf Pariserblaue in ähnlichem Sinne wirken können wie Zinkweiß, geht aus den analogen Beobachtungen von Church bezüglich des Verhaltens der Mischungen von Indigo mit Englischrot hervor.

Kalkechtheit. Alle Cyaneisenfarben werden durch Alkalien fast momentan zerlegt; die typischen Pariserblaue unter Bildung von Eisenoxydhydrat und Ferrocyankalium. Diese Reaktion dient zum qualitativen Nachweis dieser Farbstoffe. Gelöschter Kalk verhält sich ebenso, nur reagiert er langsamer. Die Pariserblaufarben und alle Mischfarben wie Chromgrüne und Zinkgrüne können also in der Kalk-, Fresko- und Mineralmalerei nicht verwendet werden. Sie sind kalkunecht:

$$[Fe(CN)_6]_3Fe_4 + 12\,KOH = 3\,[Fe(CN)_6K_4] + 4\,[Fe(OH)_3].$$

Verschnittsorten sind die jetzt unter den Namen Berlinerblau, Preußischblau, Mineralblau und früheren Namen wie Hamburgerblau, Fingerhutblau, Neublau, Erlangerblau im Handel befindlichen Sorten, welche Zusätze von Ton, Spat, Zinkweiß, Magnesia, Bologneser Kreide, Gips usw. enthalten. Sie bezwecken teils Verbilligung, teils Aufhellung des Tones bzw. Herstellung der Deckfähigkeit, z. B. bei Mineralblau. Über Blauspat s. u. Chromgrüne. Das diese Farbstoffe als Wasser-, Leim- usw. Farben nicht die Lichtbeständigkeit der unversetzten Pariserblaue haben können, geht aus dem Abschnitt „Zinkweißechtheit" hervor.

Antwerpenerblau ist ein Gemenge von Ferrocyaneisen mit Ferrocyanzink. Es hat violette Nuance und ist stumpfer und deckender als Pariserblau. Waschblau ist ein mit Stärkemehl versetztes Pariserblau.

Analyse. 1. Technisch reine Pariserblaue. Vgl. Parry und Coste, The Analyst, Sept. 1896. Da die technischen Pariserblaue fast ausschließlich kalihaltig sind, so ist die Bestimmung des Kaligehaltes von Wichtigkeit. Parry und Coste (l. c.) veraschen den Farbstoff, lösen die gewogene Asche in Salzsäure, reduzieren das Eisen mit Zinnchlorür, bestimmen es mit Permanganat; das Aluminium aus der Differenz. Das Alkali bestimmen sie im Filtrate nach Vertreiben der Ammonsalze durch Titration mit Silbernitrat. In einer anderen Portion des Filtrates wird die Schwefelsäure bestimmt. Aus den erhaltenen Zahlen — den Gewichten der Alkalisalze der Salz- und Schwefelsäure — konnten sie feststellen, daß das Alkalimetall in allen Fällen fast ganz als Kalium oder Natrium, nie aus beiden Metallen gemischt vorhanden war. Eine andere gewogene Menge des Farbstoffes wurde einige Zeit

mit Pottasche gekocht, das erhaltene Eisenoxydhydrat getrocknet, geglüht und gewogen. Das Gewicht desselben multipliziert mit 0,7 ergibt das extraradikale Eisen. Parry und Coste fanden in den meisten Pariserblauen geringe Mengen von Aluminium (1—3 %). Sie erwähnen, daß dies nicht als Fälschung zu betrachten ist, da man bei der Darstellung häufig Alaun zusetzt, damit sich der Niederschlag rascher absetzt und kompakter wird. In einigen Fällen enthielten die Farbstoffe auswaschbares Ferrocyankalium. Der Stickstoff wird nach Dyer (Chem. Soc. Journ. **1896**, 811) nach der Kjeldahl-Gunning-Arnoldschen Methode bestimmt. Hierbei soll die Schwefelsäure nicht geschwärzt werden; findet Färbung statt, so sind nach Parry fremde organische Stoffe vorhanden.

Die Bestimmung der Feuchtigkeit wird bei 100° vorgenommen. Den Gesamtwassergehalt bestimmt man nach Williamson durch Verbrennung mit chromsaurem Blei. Nach Parry und Coste soll ein reines Pariserblau ca. 20 % Stickstoff und 30 % Eisen berechnet auf trockene Substanz haben. Ein „trockenes" Blau soll unter 7 % Wasser besitzen.

Die qualitative Probe auf Alkaligehalt wird nach Church in der Weise angestellt, daß der Farbstoff verascht und der wäßrige Auszug mit Curcumapapier geprüft wird. Enthält ein Pariserblau Ferrocyankalium, so erscheint dieses in der Asche auch als Cyankalium. In diesem Falle rät Church, mit heißer verdünnter Salzsäure auszuziehen und so das Ferrocyankalium in Lösung zu bringen. Nach Zerr und Rübencamp enthalten die Miloriblaue manchmal Zinnverbindungen; s. u. Turnbullsblau.

2. Verschnittene Pariserblaue. Zum Nachweis der Verschnittmaterialien benützt man u. a. das Verhalten der Ferrocyanide gegen Alkalien, indem man entweder das erhaltene abfiltrierte Eisenoxydhydrat in Schwefelsäure löst und die reduzierte Lösung mit Permanganat titriert oder das gebildete Ferrocyankalium nach der Hurterschen, von Lunge und Schäppi modifizierten Methode (siehe Bd. I, S. 512) ermittelt und in beiden Fällen den gefundenen Gehalt an Farbstoff mit demjenigen eines technisch reinen Pariserblau vergleicht oder indem man nach M. Dittrich und C. Hassel[1]) in folgender Art verfährt: Das zu untersuchende Blau wird durch Kochen mit reiner Natronlauge in Eisenhydroxyd und Ferrocyannatrium zerlegt. Wenn alles umgewandelt ist, filtriert man vom Eisenhydroxyd ab, wäscht gut aus, fügt zu dem Filtrat ca. 30—40 ccm Ammoniumpersulfatlösung (10 proz.), säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und erwärmt, bis alles Ferrocyannatrium zerstört ist. Die beiden Eisenniederschläge müssen natürlich, da ihnen viel Alkali anhaftet, wieder gelöst und noch ein zweites Mal gefällt werden.

---

[1]) Ber. **36**, 1932; 1903. S. auch: Ch. Coffignier, „Verfahren zur Bestimmung von Berlinerblau" (Bull. Soc. Chim. Paris. [3] **31**, 391; Chem. Zentralbl. **1904**, I, 1297).

Zum qualitativen Nachweis mineralischer Beimengungen zerstört man nach Bolley-Stahlschmidt zuerst die Cyanverbindungen, indem man 2 g Pariserblau mit dem gleichen Gewichte salpetersauren und dem dreifachen Gewichte schwefelsauren Ammoniaks mengt und das Gemenge in einer kleinen tubulierten und mit einer Vorlage ohne alle Dichtung verbundenen Retorte erhitzt. Alle basischen Körper mit Ausnahme des Ammoniaks bleiben in der Retorte zurück. Der Rückstand wird in schwach salzsaurem Wasser unter Erwärmen gelöst. Hierbei bleiben Spat, Ton, Gips und Sand ungelöst zurück. Der Nachweis der einzelnen Bestandteile der salzsauren Lösung sowie der im unlöslichen Rückstande enthaltenen Stoffe erfolgt nach bekannten Methoden.

Turnbullsblau (unlöslich) entsteht durch Eintragen von Ferricyankaliumlösung in überschüssiges Eisenoxydulsalz. Es wurde zuerst von Gmelin hergestellt und anfangs als ferricyanwasserstoffsaures Eisenoxydul aufgefaßt nach der Bildungsgleichung:

$$2\,Fe(CN_6)K_3 + 3\,FeCl_2 = [Fe(CN)_6]_2\overset{II}{Fe_3} + 6\,KCl.$$

Beim Erwärmen mit Laugen wird aber nicht Ferricyankalium zurückgebildet, sondern man findet nur Ferrocyankalium einerseits und ein Gemenge von Eisenoxyd- Eisenoxydulhydrat, was man früher durch die Gleichung

$$[Fe(CN)_6]_2\overset{II}{Fe_3} + 8\,KOH = 2\,Fe(CN)_6K_4 + Fe_3O_4 + 4\,H_2O$$

ausdrückte.

Es hatten aber schon vor längerer Zeit H. Skraup (Ann. **186**, 371; 1877) sowie Meßner (Zeitschr. f. anorg. Chem. **9**, 130; 1895) und neuerdings K. A. Hofmann (Ann. **337**, 1; 1904, **340**, 267; 1905, **342**, 364; 1905) angenommen, daß vollkommen ausgewaschenes Turnbullsblau identisch mit Pariserblau sei. Nach Hofmann tritt hierbei Wechsel der Oxydationsstufen ein, so daß die Entstehung von Ferrocyankalium erklärt ist. Erich Müller und Th. Stanich (Journ. f. prakt Chem. N. F. **79**, 81; 1909) fanden, daß frisch hergestelltes Turnbullsblau tatsächlich ein Ferrocyanid, aber nicht identisch mit Pariserblau ist, da es im extraradikalen Teil neben Kali und Eisenoxyd auch Eisenoxydul enthält. Sie titrierten das frisch gefällte Blau nach der Zersetzung mit Alkali sofort mit Permanganat und stellten folgende Formel auf:

$$K\overset{II}{Fe}\overset{III}{Fe_3}[\overset{II}{Fe}(CN)_3]_3.$$

Vgl. auch Müller und Stanich, Journ. f. prakt. Chem. **80**, 153; 1909 und K. A. Hofmann, ebenda S. 150.

Das Ferricyankalium oxydiert also im Entstehungszustande des Turnbullsblau einen Teil des extraradikalen Eisens. Versuche von A. Eibner, die sich nur auf die Ermittlung von Unterschieden in Farbe,

[1] Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen, S. 295.

Lichtbeständigkeit und Mischbarkeit der Pariser- und Turnbullsblaue bezogen, ergaben, daß frisch dargestelltes und rasch ausgewaschenes Turnbullsblau weder im Farbton noch bezüglich der Licht- und Bindemittelbeständigkeit identisch mit den typischen Pariserblauen ist. Es hat einen unschönen indigoartigen Ton und verblaßt als Aquarellaufstrich im Vollton innerhalb drei Wochen sehr stark. Diese Reaktion ist reversibel. Je länger es beim Auswaschen mit Luft in Berührung kommt, desto lichtbeständiger wird es. Mit Zinkweiß verhält sich Turnbullsblau wesentlich verschieden vom Pariserblau. Ferner ist es gegen organische Bindemittel empfindlicher als dieses. Es ist also in der Tat nicht identisch mit ersterem.

Die lösliche Modifikation des Turnbullsblau gibt mit verschiedenen Metall- (namentlich Zinn-) Salzen besonders schöne blaue unlösliche Verbindungen. Ein solches ausnehmend schönes zinnhaltiges Turnbullsblau erhält man auch durch Vermengen der Lösungen von Ferricyankalium und eines Eisenoxydsalzes unter Zusatz von Zinnchlorür.

Der Nachweis eines Zinngehaltes des Turnbullsblau geschieht durch Schmelzen desselben mit einem Gemisch von Soda und Salpeter, Auflösen der das Zinn als zinnsaures Natron enthaltenden Schmelze in Salzsäure und Behandeln der nötigenfalls filtrierten Lösung mit Schwefelwasserstoff, wodurch Schwefelzinn nach und nach sich ausscheidet.

Das Turnbullsblau ist wegen seiner Unbeständigkeit und des stumpfen Tones als Malerfarbstoff nicht verwendbar. Nach Church soll es aber neben löslichem Berlinerblau und dem kalihaltigen Ferriferrocyanid einen Bestandteil mancher Pariserblaue, Stahlblaue oder Miloriblaue des Handels ausmachen und ihre Unbeständigkeit im Lichte verursachen. Den gleichen Gedanken drücken die Formeln von Chérix für Pariserblaue und Stahlblaue aus (S. 551). Hiernach fände also beim Oxydieren des Weißteiges nicht immer vollständige Überführung des extraradikalen Eisens in Oxyd statt. Dagegen fand Eibner in einer größeren Anzahl von Pariserblauen und Stahlblauen des Handels kein Eisenoxydul, wohl aber in allen Turnbullsblauen verschiedener Darstellung.

Frisch gefälltes Turnbullsblau ist im Aufstrich mit arab. Gummi im Lichte weit unbeständiger als die Pariserblaue. Proben bleichten innerhalb 3 Wochen auf ca. halbe Intensität aus und wurden meergrün. Im Dunkeln geht auch diese Reaktion zurück; ebenso durch saure Oxydationsmittel. Sie ist also wie jene der Pariserblaue durch Reduktion verursacht. Doch erfolgt diese hier im extraradikalen Eisenoxydanteil.

Blaue Kupferfarben.

Diese künstlichen Farbstoffe sind im wesentlichen Kupferoxydhydrat, dessen heller etwas grünstichiger Ton durch die Art der Fabrikation entsteht. Sie sind zumeist im Kalk haltbar, daher der Name Kalkblau; dagegen als Ölfarben nicht anwendbar, weil sie im Öl vergrünen (Bildung von fettsaurem Kupfer). In den letzten Jahrzehnten wurden sie durch das Ultramarin und besonders in Deutschland durch die blauen

Teerfarblacke stark zurückgedrängt. Sie werden noch zu Außenanstrichen, in der Stuben- und Leimmalerei verwendet.

Bergblau. Diese Bezeichnung wurde von dem Mineral Kupferlasur (Azurit) auf das Kunstprodukt übertragen, obwohl dieses nicht die Zusammensetzung des ersteren besitzt. Es liegt also hier falsche Herkunfts- und Substanzbezeichnung vor. Diese Farbe wird hergestellt, indem Kupferchlorid, erhalten aus Kupfervitriol, durch Umsetzung mit Chlorcalcium, zunächst mit Kalkbrei in grünes Kupferoxychlorid verwandelt und dann portionenweise durch Zugabe von Pottasche und Kalkmilch in die blaue Farbe übergeführt wird.

Kalkblau wird in ähnlicher Weise, aber in einer Operation hergestellt, indem Kupfervitriollösung durch Kalkmilch unter Zusatz von Salmiak gefällt wird. Auch diese Farbe besteht aus Kupferoxydhydrat, dem Kalk beigemischt ist. Das in länglichen rechteckigen Stücken in den Handel kommende Kalkblau wird Neuwiederblau genannt. Der Name Kalkblau wurde neuerdings auf die kalkbeständigen blauen Teerfarblacke übertragen.

Bremerblau wird nach dem direkten Verfahren hergestellt, indem zunächst aus Kupfervitriollösung mittels 10 grädiger Natronlauge grünes basisch schwefelsaures Kupfer gefällt und dieses mit 30 grädiger Lauge gebläut wird. Nach dem indirekten Verfahren wird Kupfervitriollösung mittels Kochsalz, Kupferabfällen und Natronlauge unter Einwirkung der Luft in Oxydierkästen mehrere Monate belassen, wobei sich grünes Kupferoxychlorür bildet, das zur Entfernung des unverbrauchten Kupfers gesiebt und mit einer bestimmten Menge Salzsäure behandelt schließlich mittels Natronlauge bei einer 30—35° nicht übersteigenden Temperatur in das Blau übergeführt wird.

Als Verschnittmaterialien kommen bei diesen Kupferfarben Gips, gemahlener Bimsstein, Infusorienerde usw. vor. Die Analyse wird nach bekannten Methoden ausgeführt und bezieht sich auf den Kupfer- und Wassergehalt wie auf die Menge der Zuschläge.

Ölblau [1]). Da alle genannten blauen Kupferfarben in Öl nicht anwendbar sind, hat sich diese Farbe, welche eine besondere Art von Schwefelkupfer ist, eingeführt. Sie wird hergestellt, indem Kupferspäne in siedenden Schwefel eingetragen werden. Die erkaltete Masse wird zur Entfernung des überschüssigen Schwefels mit Natronlauge ausgekocht. Diese Farbe ist auch gegen Schwefelwasserstoff unempfindlich, kann aber nur in Öl verwendet werden, da sie sich in anderen Bindemitteln oxydiert.

Blaue Kobaltfarben.

Diese teilweise schon im Mittelalter bekannten Farben unterscheiden sich von den übrigen anorganischen Grundfarben durch das Fehlen der konstanten prozentischen Zusammensetzung der konstituierenden Bestandteile. Sie sind im wesentlichen durch Kobaltoxydblau gefärbte Glasflüsse bzw. Tonerde (Kobaltaluminate mit Ton-

[1]) Als „Ölblau“ wird auch Pariserblau bezeichnet.

erde) und nähern sich daher den natürlichen Substratfarben (Ockern usw.). Zu ihrer Herstellung dienen die unter dem Namen Zaffer bekannten gerösteten Kobalterze oder Kobaltsalze.

Smalte.

Beinamen: Eschel, Streublau, Sächsischblau, Königsblau, Kaiserblau, Azurblau.

Diese Farbe wurde schon um die Mitte des 16. Jahrhunderts von Schürer hergestellt und ist ein kalihaltiges Kobaltsilikat, das durch Zusammenschmelzen von Zaffer mit Quarzsand und Pottasche im Glasofen erhalten wird. Die Pottasche ist hierbei nicht durch Soda ersetzbar, weil Kobaltnatrongläser nicht einen rein blaue, sondern eine ins Rötliche ziehenden Farbstoff liefern. Die Smalte enthält ca. 65—72 % Kieselsäure, 2—7 % Kobaltoxydul, 2—22 % Kali und Natron und ca. ½—20 % Tonerde. Außerdem finden sich darin noch kleine Mengen von Kalk, Eisen und Nickeloxydul [1]) sowie meist arsenige Säure, welch letztere früher absichtlich zugesetzt wurde, weil hierdurch die Farbe schöner ausfällt. Eine Smalte ist auch das Ägyptischblau der sächsischen Blaufarbenwerke, während das antike Ägyptischblau, das sich u. a. in pompejanischen Wandmalereien findet, eine Kupferfritte ist (vgl. Cöruleum). Smalte deckt, da sie eine Art von Glas ist, schlecht.

Sie ist durch das Ultramarin und Kobaltblau zurückgedrängt und wird fast nur mehr in der Porzellanmalerei verwendet. Von Säuren wird Smalte wenig angegriffen, ist dagegen gegen Alkalien und Wasser wie alle Gläser nicht ganz beständig. Vom Kobaltblau unterscheidet sie sich u. a. dadurch, daß sie schmelzbar ist. Über die Analyse s. Kobaltblau.

Kobaltblau.

Beinamen: Leithners Blau (Leydener Blau), Thénards Blau, Gahns Ultramarin, Wiener Ultramarin, Kobaltultramarin, Chemischblau, Königsblau, Kaiserblau, Azurblau.

Kobaltblau wurde im Jahre 1795 von Josef Leithner in der Wiener Porzellanfabrik zuerst hergestellt. (Daher die Bezeichnung Leithners Blau und der Beiname Wiener Ultramarin.) Es gelangte später unter dem Namen Leydener Blau (eine Korrumpierung des ersteren Namens) in den Handel. Später stellte es Gahn in Fahlun her. Im Jahre 1804 lehrte Thénard eine Methode zur Darstellung des nach ihm benannten Blau. Die Namen Gahns Ultramarin, Wiener Ultramarin und Kobaltultramarin sind falsche Substanzbezeichnungen.

Darstellung. Nach Leithner durch Glühen von Kobaltnitrat mit Tonerde oder Fällen einer Mischung von Alaun- und Kobaltsalz-

[1]) Letzteres ist schädlich, weil die Farbe dadurch einen violetten Ton annimmt (es bekommt einen Fuchs). Wismut macht die Farbe grünlich, Eisen schmutzig.

lösung mit Alkalien und Glühen des erhaltenen Niederschlages. Thénard glühte Tonerdehydrat mit phosphorsaurem oder arsensaurem Kobaltoxydul. Über die Methoden s. Dingl. polyt. Journ. 53, 447; 54, 339; A. Munkert, Die Normalfarben, S. 113. Die Gegenwart von Phosphorsäure begünstigt die Bildung der Farbe und erhöht die Schönheit.

Die Kobaltblaue werden in Lehrbüchern meist als Kobaltaluminate bezeichnet. Dies ist nicht ganz zutreffend, da die Handelssorten von Kobaltblau je nach der Nuance verschiedene Gehalte an Kobalt (zwischen 19 und 30 %) aufweisen, deren höchster den für Kobaltaluminat theoretischen zu 36,6 nicht erreicht. Es nähern sich daher auch die Kobaltblaue den natürlichen Substratfarbstoffen. Ferner sind die aus Phosphaten hergestellten Kobaltblaue anders zusammengesetzt als die ohne dieselben erhaltenen. Es gilt demnach die Bezeichnung als Aluminate nur für die dunklen ohne Phosphorsäure hergestellten Sorten annähernd. W. Stein, Dingl. polyt. Journ. 201, 420 betrachtet die Kobaltblaue als molekulare Mischungen von Tonerde mit Kobaltoxyd. (Vgl. Ultramarine.)

Eigenschaften. Im Handel kommen gewöhnlich zwei Sorten von Kobaltblau vor, eine dunkle und eine helle. Sie unterscheiden sich, wie erwähnt, durch den Gehalt an färbendem Prinzip. Die Kobaltblaue sind in verd. Säuren und Alkalien unlöslich und werden nur von schmelzendem Alkali zerlegt. Die Deckfähigkeit ist gering. Bei künstlicher Beleuchtung erscheinen sie ähnlich den blauen Ultramarinen schmutzig violett. Sie finden in der Kunstmalerei als Wasser-, Öl- und Porzellanfarben sowie im Banknotendruck Anwendung, da ihr Ton auf photographischem Wege nicht reproduziert werden kann, und sind vollkommen luft- und lichtbeständig. Nur mit Zinkweiß als Wasserfarbe verblaßt auch dieser so beständige Farbstoff innerhalb zwei Monaten deutlich.

Analyse. Nach A. Munkert, Normalfarben, Stuttgart 1907, S. 116 reduziert man den Farbstoff bei Abwesenheit von Phosphor- und Arsensäure durch Glühen im Wasserstoffstrome, Lösen der schwarzen Masse in Salzsäure und Trennung des Kobalts von der Tonerde mit essigsaurem Natron. Bei Anwesenheit ersterer Säuren schmilzt man mit dem sechsfachen Gewicht Pottasche, laugt die Schmelze mit Wasser aus und unterwirft den unlöslichen Rückstand zur vollständigen Aufschließung einer nochmaligen Schmelze mit Pottasche. Durch Schmelzen mit dem zehnfachen Gewicht Ätzkali im Silbertiegel erreicht man diese in einer Operation. Die Filtrate werden mit Salpetersäure angesäuert und eingedampft. Nach Aufnahme mit Wasser fällt man Aluminium zusammen mit Phosphor-, Arsen- und Kieselsäure mittels Ammoniak. Die Kieselsäure wird durch Lösen und Eindampfen des Niederschlages mit Salpetersäure abgeschieden. Aus dem mit Schwefelsäure zur Entfernung der letzteren eingedampften Filtrate wird durch wiederholten Zusatz von schwefelsaurem Ammon und Alkohol die Tonerde als Aluminiumammoniumsulfat abgeschieden. Diese Fällung wäscht man mit Alkohol und bestimmt nach dem Glühen das Aluminium als Al_2O_3.

Aus den vereinigten Filtraten fällt man nach Abdampfen des Alkohols das Arsen als Schwefelverbindung und im Filtrate die Phosphorsäure als Ammoniummolybdat.

Der bei der Kalischmelze erhaltene schwarze Rückstand bildet krystallinische Flitter von Kobaltoxydul. Wenn die Bestimmung der darin enthaltenen sehr geringen Mengen von Nickel, Eisen und Kupfer nicht durchgeführt werden soll, kann man ihn nach dem Auswaschen direkt nach Rose reduzieren, nochmals zur Entfernung des Kalis im Wasserstoffstrom glühen, auswaschen und als Kobalt wägen.

Cöruleum, Cölininblau, Bleu céleste.

Der antike Farbstoff Cöruleum, der sich u. a. in ägyptischen Gräbern und auf pompejanischen Wandmalereien findet, ist ein Kupferglas; nach Fouqué ein Doppelsilikat von der Formel $CaO . CuO . 4 SiO_2$, das durch Schmelzen von Kupfererzen mit Sand und Kalk hergestellt wurde. Ein moderner Farbstoff ähnlicher Zusammensetzung ist das Peligotblau; Farbenztg. **14**, 12; 1908. Der heutige Cöruleum oder häufiger Cölinblau benannte Farbstoff ist mit dem antiken keineswegs identisch. Es liegt also hiermit Übertragung eines Farbstoffnamens auf eine Farbsubstanz anderer Zusammensetzung vor. Dieser Farbstoff wird hergestellt durch Glühen von Kobaltsulfat, Zinnsalz und Kreide. Hier vertritt also das Zinn die Stelle der Tonerde in den Kobaltblauen. Das Cöruleum ist grünstichiger als ersteres und verändert daher den Ton im Lampenlicht nicht. Die Zusammensetzung ist durchschnittlich 50 Teile Zinnoxyd, 18 Teile Kobaltoxydul und 32 Teile Gips. Dieser Farbstoff deckt naturgemäß besser als die Kobaltblaue und dient fast ausschließlich als Künstlerfarbe.

Grünblauoxyd ist ein in neuerer Zeit in den Handel gekommener Künstlerfarbstoff und wird durch Glühen eines Gemenges von Chromoxyd, Tonerde und Kobaltsalz hergestellt. Es ist also ein Mischfarbstoff und deckt besser als Kobaltblau.

Manganblau entsteht nach Bony, Farbenztg. **13**, 77; 1907 durch einen Glühprozeß, der viel Ähnlichkeit mit der Ultramarinfabrikation hat. Es wird eine Mischung von Kaolin, Manganoxyden und Baryumnitrit im ungefähren Verhältnis 2 : 3 : 8 in einer oxydierenden Atmosphäre zur Rotglut erhitzt. Eisenverbindungen sind auszuschließen. Der Farbstoff wird in mehreren Nuancen von violett bis himmelblau erhalten, fand aber bis jetzt wenig Anwendung.

Ultramarine[1]).

Beinamen: Lasursteinblau (für natürliche Ultramarine). Lasurblau. Azurblau. Permanentblau. Neublau. Orientalischblau.

Die Ultramarine unterscheiden sich dadurch von allen übrigen anorganischen Farbstoffen, daß ihre Wertbestimmung durch chemische

[1]) Vgl. R. Hoffmann, Ultramarin, Braunschweig 1902. Derselbe: Ber. **9**, 865; Ann. **194**, 1. Knapp und Ebell, Dingl. pol. Journ. **229**, 69, 173. Heumann,

Analyse nicht nach den dort geltenden Gesichtspunkten durchgeführt werden kann, weil das färbende Prinzip, sonst eine Schwermetallverbindung, hier bisher keine analytisch faßbare Form besitzt. Die quantitative Bestimmung sämtlicher Bestandteile der verschiedenen Handelssorten blauer und andersfarbiger Ultramarine läßt also keine zwingenden Schlüsse auf die Qualität einander im Farbton ähnlicher Fabrikate zu. Es tritt also hier ihre Bedeutung, sofern es sich nicht um den Nachweis fremder Zusätze handelt, hinter jener der maltechnischen Prüfungen über ihre Beständigkeit und Verträglichkeit in Mischung mit anderen Farbstoffen zurück. Die Frage der stofflichen und maltechnischen Identität der künstlichen blauen Ultramarine mit dem natürlichen Lasurstein ist so lange nicht lösbar, als die Zusammensetzung beider nicht völlig aufgeklärt ist. Die Forschungen nach der Natur des färbenden Prinzipes im Lasurstein bzw. in den blauen Ultramarinen gehen weit zurück. Im 17. Jahrhundert glaubte man, daß es von Kupfer herrühre. Marggraf hielt das Eisen für das färbende Metall. Walerius und Guyton hielten Silber bzw. Schwefeleisen für die farbgebenden Stoffe. Gmelin zeigte, daß dem Eisen diese Funktion nicht zukommt. Bis in die neueste Zeit hinein nahm man an, daß das färbende Prinzip eine bestimmte chemische Verbindung konstanter Zusammensetzung sei. Als solche betrachtete im Jahre 1871 Stein die schwarze Modifikation des Schwefelaluminiums. Der jüngste derartige Erklärungsversuch rührt von K. A. Hofmann und W. Metzener her (Ber. 38, 2482; 1905), wonach das blaue Schwefelsesquioxyd von R. Weber (Pogg. Ann. 156, 531) mit dem Chromophor der blauen Ultramarine in Beziehung stehe. Gemäß den Fortschritten der physikalischen Chemie nahm man in letzter Zeit besondere physikalische Zustände des Schwefels als Ursache der farbigen Erscheinung der blauen Ultramarine an. Als Vorläufer dieser Anschauungen ist jene von Stein bemerkenswert, wonach die Färbung derselben eine optische Erscheinung des im trüben Medium der weißen Muttersubstanz blau erscheinenden schwarzen Schwefelaluminiums sein soll. Neuerdings glaubt man die Lösung des Problems in der Annahme von Lösungs- bzw. Adsorptionszuständen des dampfförmigen Schwefels zu finden, der je nach Art des aufnehmenden Mediums ähnlich wie das Jod verschiedene Färbungen annehmen könne. (R. Rohland, Über das Farbproblem des Ultramarins, Phys.-Chem. Zentralbl. 1908, 514.) Vgl. auch die purpurroten Selen- und grünen Tellurultramarine von Guimet, Bull. soc. chim. 27, 480; Morell, ebenda 28, 522 und die organischen Ultramarine von De Forcraud, Compt. rend. 88, 30. Diese Erscheinungen weisen im Zusammenhalt mit jener der älteren Silberultramarine darauf hin, daß das Farbprinzip der blauen Ultramarine substituierbare Stellen enthält.

In jüngster Zeit haben die älteren Arbeiten über Substituierbarkeit einzelner in den Ultramarinen vorkommender Elemente interessante

---

Ann. **199**, 253; **201**, 262; **203**, 174 und das Literaturverzeichnis in R. Hoffmann, Ultramarin.

Ergänzungen gefunden. Rohland (l. c.) erhielt durch Erhitzen von Talken mit Soda und Schwefel grüne sich ähnlich wie Ultramarin verhaltende Verbindungen, deren Farbbestandteil aber mit Wasser ausziehbar ist. Notelle und Corblet (Farbenztg. 1909, S. 1199) beobachteten, daß die Kieselsäure bei der Ultramarindarstellung nur eine mechanische Rolle spielt, und versuchten, sie durch andere Stoffe zu ersetzen. Es wurde hierbei größere Ausbeute an Farbstoff bei beträchtlicher Farbstärke erzielt. Neuerdings stellt F. Singer in Bunzlau ultramarinartige grüne bis grünblaue Farbstoffe durch Erhitzen oder Schmelzen von Zeolithen mit Sulfiden der Alkalien dar. (DRP. 221 344 vom 17. Juli 1909.)

Über Borultramarine und neueste Anschauungen bezüglich der Natur des färbenden Prinzipes in den Kieselsäureultramarinen vgl. Jos. Hoffmann, Chem.-Ztg. 34, 821; 1910.

Alle über Konstitution und das färbende Prinzip der Ultramarine angestellten Forschungen haben, wenn auch nicht die Lösung des Problems, so doch die Erkenntnis gebracht, daß diese nicht einzelne farbige Stoffe wie etwa Zinnober sind, deren Färbung u. a. von dem konstanten Gewichtsverhältnis ihrer Bestandteile abhängig ist, sondern daß hier durch eine ungefärbte Grundmasse ein noch unbekanntes farbiges Prinzip etwa in der Art festgehalten ist wie die gefärbten Bestandteile in den organischen Farblacken. Die Frage, ob es sich um chemische Bindung oder um Adsorption handelt, ist hier wie dort noch ungelöst. Jedenfalls geht aus den bisherigen Forschungen hervor, daß die technisch reinen unverschnittenen Ultramarine unzweifelhaft nicht als Grundfarbstoffe, sondern als Substratfarbstoffe aufzufassen sind. Durch Zusatz von Gips, Kreide usw. als Verdünnungsmittel entstehen die Verschnittsorten.

Chemische Analyse. Die analytische Kontrolle der Ultramarinfabrikation zerfällt in drei Teile: Prüfung der Rohmaterialien, Beaufsichtigung des Betriebes und Untersuchung des fertigen Produktes. Es sei hier die Bemerkung nicht unterlassen, daß seit Eintritt der mehr rationellen Fabrikation des Ultramarins tüchtige Analytiker zwar mit Recht von den Fabrikanten gesucht und geschätzt sind, daß aber für viele wichtige Fragen (wie Feststellung der Güte der Rohmaterialien usw.) die praktische Erfahrung und Erprobung im Betriebe die eigentlich entscheidende Antwort bis heute noch geben muß.

Die Verluste in der Ultramarinfabrikation sind immer noch groß; allein durch den Brennprozeß gehen ca. 40 % verloren, so daß also aus der angewandten Masse nur 60, höchstens 65 % Rohbrand erhalten werden, welch letzterer dann an auswaschbaren Salzen 20—25 %, ja mitunter bis zu 30 % verliert. Die Ausbeute an fertigem Blau von der Masse beträgt im Durchschnitt nach vieljährigen Erfahrungen 48 bis 50 %.

Daß diese Verluste jedoch verringert und eine höhere Ausbeute wird erzielt werden können — sei es auf technischem, sei es auf chemischem Wege — unterliegt wohl keinem Zweifel. Für den Ultramarintechniker

und Analytiker liegt hier immer noch ein weites Feld offen, wie auch die Verwertung der entweichenden schwefligen und schwefelsauren Gase angestrebt werden muß.

a) Prüfung der Rohmaterialien.

Es kommen hier in Betracht: Ton, Kieselsäure, Schwefel, Soda, Glaubersalz, Harz und Pech.

1. Ton. Derselbe bildet die Basis der Ultramarinfabrikation. Von seiner Güte und richtigen Beschaffenheit hängt sozusagen alles ab. Er wird im rohen Zustande oder fein geschlämmt (in beiden Fällen entweder kalziniert oder nicht kalziniert) verwendet. Meistens zieht man wohl den geschlämmten Ton vor, weil er reinere Farben gibt. Auch von dem vorhergehenden Kalcinieren (schwachen Brennen) des Tones hängt die Nuance der Farbe ab. Der kalzinierte Ton läßt sich durch die Soda leichter aufschließen, zugleich aber auch wird die freie Kieselsäure bei einem vorher kalzinierten Ton leichter aktionsfähig, indem sich das spez. Gewicht des Quarzes durch das Brennen verringert, da sich amorphe Kieselsäure bildet, wodurch das Volumen dieser nicht gebundenen Kieselsäure sich vergrößert, dieselbe also gleichsam aufgelockert wird und eine größere Oberfläche für die chemische Wirkung bekommt. Bei einem zu scharfen Brennen des Tones jedoch geht dieser Vorteil der leichteren Aufschließbarkeit durch die dann erfolgende Schwindung bzw. Sinterung verloren.

Tone, welche sich beim Glühen stark rot brennen, sind zu verwerfen, indem sie unklare Farbe geben.

Die physikalische Prüfung des Tones [1]) erstreckt sich auf Schlämmanalysen (zur Feststellung des Gehaltes an beigemengtem Sand), Bestimmung des spezifischen Gewichtes [2]) und der Feuerbeständigkeit bzw. Schmelzbarkeit sowie auf die Untersuchung des Schwindevermögens.

Bei der chem. Analyse des Tones kommt es hauptsächlich auf Bestimmung der freien und der chemisch gebundenen Kieselsäure an, denn das Verhältnis beider unter sich wie auch der zu Tonerde ist für die jeweilig darzustellenden Sorten maßgebend. Für säurefeste Soda-Ultramarine wird dasselbe ein größeres sein müssen als für Sulfat-Ultramarine.

Der Gang der Analyse ist folgender: Der betreffende Ton muß zuerst mit der größten Sorgfalt auf das feinste zerrieben und gesiebt werden, da hiervon die Übereinstimmung der Analysen bedingt wird. Durch Glühen bis zu konstantem Gewicht bestimmt man den Wassergehalt. Eine andere Menge, ca. 1 g, wird mit konzentrierter

[1]) Siehe im Abschnitte „Ton".

[2]) Nach Privatmitteilung des Herrn Dr. Jul. Aron, Berlin (Lab. f. Ton-Ind.) „eignet sich das Schumannsche Volumenometer (Bd. II, S. 183) nicht zur Bestimmung des spez. Gew. von Tonen, da das Resultat von dem des Pyknometers abweicht, weil die Luft nicht gründlich entweicht. Außerdem ist es schwierig, den Ton durch das lange Rohr in den Apparat zu bringen".

Schwefelsäure etwa 20 Stunden lang im bedeckten Platintiegel erhitzt (stets bis zum Rauchen der Schwefelsäure), dann der Rückstand mit Wasser aufgenommen und 2- bis 3 mal durch Dekantation ausgewaschen, sodann in den Platintiegel zurückgebracht und nach Entfernung des vorhandenen Wassers abermals 12 Stunden lang mit konzentrierter Schwefelsäure wie oben behandelt. Nun wird alles vereinigt und nach dem Verdünnen mit Wasser filtriert.

Auf dem Filter bleibt die Gesamtkieselsäure; man nimmt diese mit Wasser auf, kocht mit Kalilauge, verdünnt und filtriert.

Im Filtrat befindet sich die chem. gebundene Kieselsäure, während der Rückstand die freie Kieselsäure (Sand) repräsentiert.

Das Filtrat von der Gesamtkieselsäure wird in einer Platinschale zur völligen Trockne verdampft, um die überschüssige Schwefelsäure zu verjagen, in Wasser gelöst und mit Ammoniak die Tonerde gefällt. Den Tonerdeniederschlag dampft man im Wasserbade völlig zur Trockne ein, nimmt dann mit ammoniakhaltigem Wasser auf und filtriert. Auf diese Weise wäscht sich der Tonerdeniederschlag leicht und bequem aus. In dem Filtrat bestimmt man in bekannter Weise noch Kalk und Magnesia und die Alkalien. Doch ist letztere Bestimmung in der Regel nicht nötig. Durch Aufschließen mit kohlensaurem Alkali bestimmt man nochmals die Gesamtkieselsäure.

2. **Kieselsäure.** Als solche kommt in Anwendung feinstgemahlener Quarzsand, Infusorienerde sowie die bei der Darstellung der schwefelsauren Tonerde resultierende Kieselsäure. Der erstere ist immer rein [1]. Die Infusorienerde muß gut geschlämmt sein, weil sie sonst noch zu viel lehmartige Bestandteile enthält, und muß vor dem Gebrauch scharf getrocknet werden. Sie hat aber den großen Nachteil, daß sie die Mischung zu voluminös macht. Die letztgenannte Kieselsäure kann noch größere Mengen Schwefelsäure enthalten — ein Umstand, der jedoch nicht weiter in Betracht zu ziehen ist. Hier die Analyse einer solchen Kieselsäure:

Glühverlust	7,45
Kieselsäure	79,14
Tonerde	7,92
Eisenoxyd	1,20
Schwefelsäure (H_2SO_4)	3,02

Auch enthält diese Kieselsäure öfters größere oder kleinere Mengen Arsen.

3. **Schwefel.** Man verwendet Rohschwefel oder regenerierten Schwefel (in Stangen oder Brocken). Den Rohschwefel prüft man auf erdige Verunreinigungen, indem man eine größere Gewichtsmenge desselben verbrennt und den Rückstand wägt

[1] Doch meistens nicht fein genug gemahlen. Die sehr wichtige Prüfung auf Feinheit findet in der Weise statt, daß man eine abgewogene Menge mit Wasser aufschlämmt und das Ganze durch ein mit feinster Seidengaze Nr. 17 bespanntes Siebchen filtriert. Ein Quarzsand, welcher hierbei mehr als höchstens $\frac{1}{2}$ Proz. Rückstand ergibt, sollte keine Verwendung finden.

Einen Schwefel, der mehr als höchstens 2 % Rückstand hat, soll man unbedingt verwerfen. Ebenso sollte man keinen Rohschwefel verwenden, der, anstatt schön gelb, mehr graubraungelb gefärbt ist, indem so aussehender Schwefel der Pulverung viel länger widersteht als schön gelb gefärbter.

Der regenerierte Schwefel enthält oft ziemliche Mengen von Cyanverbindungen, welche zwar nicht schaden, aber nach E. Büchner die Ursache zu den im Rohultramarin öfters sich zeigenden kleinen Kryställchen sind (vgl. Dingl. 229, 433; 1878).

Ratsam ist es auch, den Schwefel zuweilen auf Arsen zu untersuchen. Man zieht zu dieser Untersuchung 50 g Schwefel mit Ammoniak aus, fällt mit Säure, löst das Gefällte nochmals in wenig Ammoniak und fällt wiederum mit Säure. Zeigen sich jetzt keinen nennenswerten Mengen von Schwefelarsen, so kann der Schwefel als genügend rein gelten. (Vgl. auch die Prüfung auf Arsen unter „Schwefel" im ersten Band.)

4. **Soda.** Sowohl die Leblanc-Soda als auch die Ammoniak-Soda finden Anwendung.

Über letztere war früher vielfach die Ansicht verbreitet, daß sie sich für die Ultramarinfabrikation nicht eigne. Seitdem die Solvayschen Fabriken jedoch eine doppelt kalzinierte und mithin schwere Ammoniak-Soda (spez. Gewicht [1]) 1,2—1,5 gegen 0,95 der gewöhnlichen leichten) liefern, findet diese ausgedehnte Verwendung. Immerhin aber kommt bei der Sodaverwendung die Darstellungsweise des Ultramarins (ob in Muffel- oder Tiegelöfen) und die Mischung selbst in Betracht. Gewisse Sorten werden schöner mit Le Blanc-, andere mit Ammoniak-Soda.

Es ist gar keine Frage, daß bei der Le Blanc-Soda ein gewisser Gehalt an Ätznatron unter Umständen sehr günstig einwirkt.

Weiter spielt auch die Grädigkeit der Soda eine Hauptrolle, und hochgrädige Soda, in der Ultramarinmischung mit Sulfat schwächer gemacht, zeigt ein ganz anderes Verhalten als ursprünglich niedergrädig erhaltene Le Blanc-Soda.

Die Prüfung der Soda wird sich nach den bei diesem Abschnitte näher angegebenen Methoden vollziehen. Liegt Ammoniak-Soda vor, so hat man sie auf Schwindungsvermögen oder spezifisches Gewicht zu prüfen, um sich zu überzeugen, daß es schwere Soda ist.

Auf Schwindungsvermögen prüft man die Ammoniak-Soda dadurch, daß man einen geräumigen Platintiegel bis zu einer gewissen Stelle mit derselben anfüllt und zusieht, ob nach stärkerem Erhitzen des Tiegels eine irgendwie erhebliche Volumenverminderung eingetreten ist.

Das spezifische Gewicht der schweren Ammoniak-Soda stellt man am einfachsten nach der bei „Soda" im ersten Bande S. 547 angegebenen Methode oder auch (wiewohl viel langwieriger) dadurch fest, daß man ein Blechgefäß von etwa 1 L. Inhalt, dessen Gewicht und Volumen ermittelt ist, bis zum Rande mit der Soda anfüllt. Wesentlich hierbei ist, daß

[1]) Unter „spez. Gewicht" ist hier das Gewicht der dicht geschichteten Soda verstanden (vgl. Bd. I, S. 547 f., wo der Ausdruck „Dichte" vorgezogen wird).

man die Soda in einzelnen Portionen hineinbringt und mit einem breiten Porzellanpistill möglichst stark hineinpreßt, ehe man weiter auffüllt. Schließlich streicht man die über dem Rand des Gefäßes befindliche Soda mit einer Glasplatte ab, wägt und findet hieraus auf bekannte Weise das spezifische Gewicht.

Bei einiger Übung unterscheidet man schwere Ammoniak-Soda von leichter schon durch das deutlich zu fühlende schwerere Gewicht, wenn man mit der betr. Probe die Hand füllt. Unbedingt nötig ist es auch, den Kochsalzgehalt der Soda titrimetrisch zu bestimmen. Eine Soda mit mehr als 2 % Kochsalz ist entschieden zu verwerfen.

5. Glaubersalz. Viele Ultramarinfabriken gewinnen dieses aus ihren Laugen wieder. Seine Untersuchung findet nach bekannten Methoden statt.

Es ist ratsam, nur eine schön weiß aussehende, säurefreie, kalzinierte Qualität zu verwenden.

6. Harz und Pech werden ebenfalls wie der Rohschwefel durch Verbrennen einer größeren Menge auf erdige Verunreinigungen geprüft.

Neuerdings wird als Reduktionsmittel auch die sogenannte Lesmahagow-Kohle angewandt, doch steht deren große Härte und dadurch bedingte schwierige Zerkleinerung störend im Wege. Ratsam ist es auch, die Reduktionsmittel mittels Bleiglätte auf ihre Reduktionsstärke zu prüfen. So reduzieren z. B.

1 g Harz	19,2 g Blei
1 g Pech	27,5 g Blei
1 g Lesmahagow-Kohle . .	21.8 g Blei.

b) Kontrolle des Betriebes.

Beaufsichtigung des Brennprozesses und Verarbeitung des Rohblau. Zum vollen Verständnis des hier Gesagten ist eine kurze Orientierung auf dem technischen Gebiete der Ultramarinfabrikation notwendig. Die Rohmaterialien werden aufs feinste gemahlen, gesiebt, in genau abgewogenen Mengen miteinander vermischt, und die nochmals gemahlene Mischung wird gebrannt (Tiegel- oder Muffelbrand).

Es ist die größte Sorgfalt auf Erzielung einer möglichst gleichmäßigen und äußerst feinen Mischung, der sogenannten „Masse", zu richten, und für Erzielung eines guten gleichmäßigen Rohbrandes ist es sehr angezeigt, das zur Füllung einer Muffel nötige Quantum Masse in einer Operation zu mischen. Um sich von der Richtigkeit, der Gleichmäßigkeit und Feinheit der Masse zu überzeugen, nimmt man einmal von verschiedenen Stellen der Masse Proben und bestimmt deren Sodagehalt, das andere Mal untersucht man die Proben auf einem Seidensieb Nr. 15; es muß hierbei alles durch das Sieb gehen.

Für dergleichen Feinheitsproben kann folgende Vorrichtung als sehr praktisch empfohlen werden.

Das aus Weißblech bestehende Gefäß besteht aus zwei Teilen *a* und *b*; zwischen beide legt man das Seidensieb, welches alsdann durch Auf-

setzen von *b* auf *a* stramm gespannt wird. Der Teil *b* hat einen ca. 1 cm hohen Rand und ist eventuell noch mit einem dicht schließenden Deckel versehen. Das Ganze steht in dem Blechteller *c*. Die zu untersuchende Substanz bringt man nun auf das Sieb, bürstet sie mit einem etwas steifen Pinsel oder mit dem Finger durch, oder man setzt den Deckel auf und siebt durch Klopfen auf den Deckel.

Das Brennen ist die wichtigste und diffizilste Operation in der ganzen Fabrikation. Neben einem richtig gewählten Mischungssatze und dem guten gleichmäßigen Einfüllen der Mischung bedingt vor allem das Brennen die Erzielung eines tadellosen Produktes. Die richtige Leitung des Brennprozesses ist bis jetzt fast ausschließlich Sache der Erfahrung; man ermittelt die Beendigung des Brennprozesses, indem man zu bestimmten Zeiten Proben aus dem Ofen zieht. Zweckmäßig ist es aber immerhin, den Verlauf des Prozesses durch Gasanalysen zu verfolgen, da hieraus mit der Zeit sichere Anhaltspunkte gewonnen werden dürften. Man ermittelt den Gehalt an Sauerstoff mit dem Apparate von Bunte (I, 241; II, 380) oder Orsat (I, 253), die Schweflige Säure mit dem Reichschen Apparate (I, 363). Für die Bestimmung des COS, welches nach E. Büchners Untersuchungen in großer Menge bei dem Bildungsprozeß des Ultramarins auftritt, fehlt eine geeignete Methode.

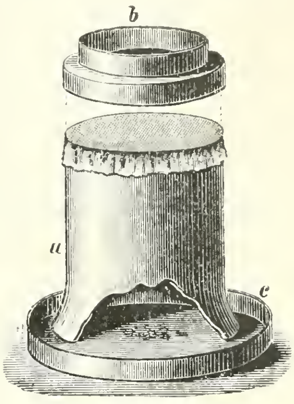


Fig. 44.

Auch Temperaturbestimmungen werden zweckmäßig ausgeführt (vgl. Dingl. 221, 471; 1876 und 232, 429; 1879).

Nach dem Brennen wird das erhaltene Rohblau sortiert und jede Sorte eventuell einzeln für sich weiter verarbeitet. Man befreit das Rohblau durch Auslaugen möglichst vollständig von dem Glaubersalz, worauf das Naßmahlen und Schlämmen folgt. Sehr schwer zu entfernen sind die bald größeren, bald kleineren Mengen von Schwefelnatrium. Bei eisenhaltigem Waschwasser bildet sich dann das Schwefeleisennatrium, welches dem Rohblau fast noch fester anhaftet[1]).

Wichtig ist es, zeitweise im Laboratorium von den verschiedenen Sorten Rohblau Bestimmungen der auswaschbaren Salze vorzunehmen. Sehr schnell und genau geschieht dies auf folgende Weise. An einer einfachen, nicht zu großen Wage läßt man sich an Stelle der rechten

[1]) Unter gewissen Umständen erhält man beim Muffelbrand als unerwünschtes Nebenprodukt gelbes und rotes Ultramarin (Scheffer, Ber. 6, 1450; 1873). E. Büchner machte die Beobachtung, daß die Waschwässer von gelbem und rotem Ultramarin mit Ammoniak eine ziemlich starke Fällung und ferner mit Rhodankalium eine starke Reaktion auf Eisen geben, während beide Reaktionen mit aus demselben Ofen erhaltenem blauen Ultramarin nicht stattfinden.

Wagschale aus dünnen Messingblech obenstehende, aus der Skizze Fig. 45 deutlich ersichtbare Vorrichtung machen.

Von dem in einer Reibschale zerriebenen Rohblau wägt man nun in *a* 10 g ab und gibt das Blau auf das Filter eines Hirschschen Trichters[1], welcher mit einer Saugpumpe in Verbindung gebracht ist, und wäscht alsdann mit warmem Wasser so lange aus, bis $BaCl_2$ keine Trübung mehr gibt; 500 ccm genügen in allen Fällen. Alsdann stellt man den Trichter in eine Trockenvorrichtung, bringt dann das Blau samt Filter in *a*, legt einen gleichen Titer auf die linke Wagschale, wiegt das Minus in der an *a* anhängenden Wagschale *b* ab und multipliziert das erhaltene Gewicht

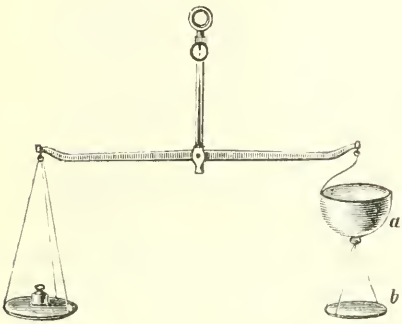


Fig. 45.

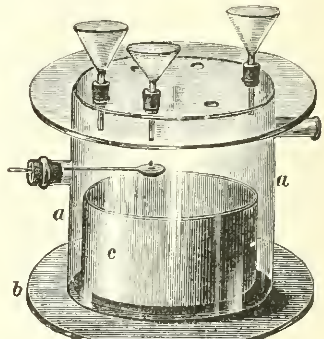


Fig. 46.

mit 10. — Für mehrere zu gleicher Zeit auszuführende Bestimmungen hat sich der Filtrierapparat Fig. 46 bewährt[2].

a ist ein oben und unten offener Glaszylinder mit abgeschliffenen Rändern, der mit etwas Talg auf eine matte Glasplatte *b* gedichtet ist. Bedeckt wird der Zylinder mit einer starken Glasplatte mit 5—6 Löchern, in welchen mittels Gummistopfen Trichter eingesetzt sind. Der Zylinder hat ca. 1 cm unter dem Rand 2 Tuben; durch den einen Tubus geht der Schlauch zur Pumpe und durch den anderen mittels Gummistopfens ein Probelöffel. Durch Drehen der Trichterplatte kann man es so einrichten, daß man immer einen Trichter über den Probelöffel bekommt und so während des Filtrierens Proben nehmen kann. Zum Auffangen der Flüssigkeit steht in dem Zylinder auf einer dünnen Filzplatte ein Blechgefäß *c*. Diese Vorrichtung ist einem unten geschlossenen Glaszylinder deshalb vorzuziehen, weil man ohne Gefahr für das Glasgefäß mit ganz heißen Flüssigkeiten arbeiten kann.

Es ist nun Sache des Analytikers, von Zeit zu Zeit ebensowohl Mahl- als Schlämmproben zu entnehmen, diese auf Nuance und auf

[1] Noch besser bedient man sich eines Büchnerschen Trichters mit geraden Wänden. Chem.-Ztg. **12**, 1277; 1888.

[2] Dieser Apparat wird von der Firma Max Kaehler & Martini, Berlin, geliefert.

Deckfähigkeit zu untersuchen und hieraus die Dauer des Naßmahlens und Schlämmens zu regulieren. Es hängt nämlich die Qualität der Farben von der Feinheit und der Gleichmäßigkeit ihres Kornes ab. Durch Mahlen allein läßt sich dieser Zweck nicht vollkommen erreichen; eine gleichmäßige Feinheit läßt sich nur durch einen systematischen Schlämmprozeß erzielen. Diesen Schlämmprozeß nimmt man am besten in 5—6 (oder mehr) hölzernen Kästen vor, in welchen die Flüssigkeit, je nach dem Dunkelgrad der Sorte, die erzielt werden soll, länger oder kürzer ruhig stehen bleibt, bevor man sie in den nächstfolgenden Kasten überlaufen läßt. Bei diesen Schlammkästen selbst muß man beachten, daß man die ersten Kästen höher und schmäler und die unteren Kästen breiter und flacher nimmt, indem die spez. schwereren und mithin dunkleren Teile eher zu Boden fallen als die leichteren helleren Teile, und für letztere bei hohen Kästen die Fallzeit mithin eine größere sein wird als bei flachen Kästen. Es ergibt sich hieraus, daß ein und dieselbe Flüssigkeit bei gleicher Zeitdauer der Ruhe in hohen Kästen ein viel dunkleres Schlämmprodukt ergibt als in flachen Kästen.

Der ganze Schlämmprozeß läßt sich auch, und dabei viel schneller, mittels Zentrifugen herstellen.

Die im Wasser feinst zerteilten Teile werden nun mit gewissen Stoffen niedergeschlagen und auf Filterpressen gepreßt. Als Niederschlagsmittel hat man solche zu unterscheiden, die das Ultramarin nur mechanisch niederreißen, und solche, welche chemische Wirkung ausüben und dasselbe koagulieren.

Auch das Trocknen des Ultramarinschlammes erfordert eine gewisse Aufsicht, denn solange noch freier Schwefel in dem Ultramarin enthalten ist, können mit derselben Sorte bei verschiedenen Temperaturgraden total voneinander abweichende Nuancen erzielt werden.

Das Trocknen mit überhitztem Wasserdampf dürfte sich sehr empfehlen, indem auch hierdurch ganz überraschende Nuancierungen erzielt werden.

c) Prüfung des fertigen Ultramarins.

1. Auf Färbevermögen. Man mischt 0,1 g der zu untersuchenden Sorte in einer Reibschale innig (aber ohne dabei zu stark zu drücken) mit 1 g feinst gesiebtem gebrannten Ton oder sonst einem weißen Pulver. Die Mischung streicht man mittels eines Hornspatels auf Papier aus und vergleicht sie mit der Normalmischung oder der Aufmischung einer anderen Sorte. Hauptsache bei dieser Prüfung ist gutes, helles, aber nicht blendendes Licht. Zum Erkennen geringer Unterschiede bedarf es freilich einer längeren Übung.

Es empfiehlt sich hier, sich in demselben Verhältnis von einer sehr farbreichen Sorte ein größeres Standmischmuster zu machen, z. B. 10 g Weiß, 1 g Blau, was man als 50 % bezeichnet. Nun macht man sich eine Skala aufwärts mit je 0,5 g Weiß weniger und abwärts mit je 0,5 g Weiß mehr und bezeichnet diese Sätze mit 51, 52, 53 % usw. und 49, 48, 47 %.

Mit diesen Normalsätzen vergleicht man dann neue Sorten, die in dem obigen Verhältnis 0,1 Blau : 1,0 Weiß, aber immer mit demselben Weiß gemischt sind. Man kann also dann sagen, diese Sorte ist 54 %, die andere 40 % farbekräftig.

Zur Prüfung des Farbtons (Sättigungsgrades) kann man auch das Spektroskop benützen (Just. Wunder, Ber. 9, 295; 1876). Die Farbproben werden zu diesem Zwecke mit einem durchsichtigen Firnis (Harzterpentinölfirnis) verrieben und in dieser Form auf Glasplatten aufgetragen. Nach dem Trocknen bestimmt man die Absorptionsspektren.

2. Auf Feinheit. Ein farbekräftiges Ultramarin ist natürlich auch äußerst fein, das feinste aber nicht immer hoch farbekräftig. Auf Feinheit prüft man entweder, indem man eine kleine Probe auf eine mit feinster Seidengaze (Nr. 17) überspanntes Siebchen legt und mit dem Finger verreibt. Etwaige gröbere Partikelchen fühlt man leicht heraus. — Oder man wägt 1 g der zu untersuchenden Probe ab, schüttelt in einer Flasche mit 200 ccm Wasser um und läßt ruhig stehen. Je feiner das Blau ist, desto länger blau wird das Wasser bleiben[1]). Diese letztere Probe gilt auch für die Löslich- bzw. Verteilbarkeit des Ultramarins in Wasser. Ultramarine, die sich bei dieser Probe nicht völlig lösen, sondern zusammengeballt bleiben, können für manche technische Zwecke nicht verwendet werden. Dieses Zusammenballen solcher Ultramarinsorten rührt dann meistens von einem unrichtigen Niederschlagsmittel her, oder das flüssige Ultramarin hatte beim Eindampfen eine noch zu großen Gehalt an Glaubersalz.

3. Prüfung auf freien Schwefel. Etwa 1 g Substanz wird in einem an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhrchen langsam erhitzt. Ein gutes Ultramarin darf hierbei an den kälteren Teilen des Röhrchens nur schwachen Schwefelbeschlag zeigen. Ist dieser Beschlag erheblich, so muß das Ultramarin, bei höherer Temperatur vorsichtig erhitzt, „entschwefelt" werden. — Ultramarine für Kupferdruck und dergl. dürfen, auch wenn man sie auf einer blanken Kupferplatte mit etwas Wasser verreibt und eintrocknen läßt, keinen oder höchstens nur schwachen Anlauf geben.

4. Prüfung auf Alaunfestigkeit. Kommt hauptsächlich bei den für die Papierfärberei bestimmten Sorten in Betracht. Die Körperfeinheit begünstigt die Zersetzung. Man bereitet sich eine Lösung von 100 g schwefelsaurer Tonerde auf 1 L. Wasser und filtriert diese.

0,1 g des zu prüfenden Ultramarins versetzt man in einem Reagenzröhrchen mit 10 ccm dieser Lösung, schüttelt gut und öfters um und beobachtet nun die Zersetzung. Je länger ein Ultramarin der Zersetzung widersteht, desto besser ist es. Noch genauer wird diese Prüfung, wenn man 0,5 g auf 30 ccm nimmt, ca. 2—3 Stunden stehen läßt, filtriert,

[1]) Hierbei ist jedoch zu bemerken, daß ganz gleichmäßig gemahlene Ultramarine, sogenannte „amorph gemahlene", nach gutem Trocknen in Wasser aufgerührt dasselbe nicht mehr blau färben und sich fest zu Boden setzen und alsdann auch nicht mehr schlämmen. Dieser Zustand ist namentlich für Farben für Lithographie sehr maßgebend.

wäscht, trocknet und alsdann durch Nebeneinanderstreichen die Proben vergleicht.

Eine andere, wohl etwas mehr umständliche, aber sehr übersichtliche Methode zur Erkennung der Alaunbeständigkeit ist folgende:

Man bereitet sich von Filtrierpapier einen dünnen Papierbrei, versetzt eine abgewogene Menge mit einem bestimmten Quantum des zu untersuchenden Ultramarins und der schwefelsauren Tonerdelösung, rührt gut um, filtriert auf einem Messingsieb mittels der Saugpumpe und erhält so kleine Stückchen Papier, die man trocknet und alsdann vergleicht.

5. **Prüfung für Kattundruck.** Neben der Prüfung auf Feinheit, die hier sehr in Betracht kommt, und die bereits oben angegeben wurde, kommt es bei der Verwendung zum Kattundruck darauf an, zu untersuchen, wie sich das Ultramarin zu dem Verdickungsmittel, mit dem man es mischt, verhält. Es ist dies gewöhnlich das Eiweiß. Je nach seiner Darstellungsweise begünstigt das Ultramarin schneller oder langsamer die Zersetzung des Eiweißes. Diejenige Ultramarinsorte, welche am wenigsten die faule Gärung des Eiweißes veranlaßt, ist in diesem Falle die brauchbarste.

Um diese Eigenschaft zu bestimmen, verfährt man auf folgende Weise. In ein Reagenzglas mit Fuß bringt man 2 g des zu untersuchenden Ultramarins, setzt 2 g Eiweiß und 10 ccm warmes Wasser zu, rührt tüchtig um und setzt diese Flüssigkeit ca. 24 Stunden lang einer ungefähren Temperatur von 25—30° C aus. Diejenige Farbe, welche das Eiweiß am besten konserviert hat und am wenigsten Schwefelwasserstoff entwickelt, ist die beste.

6. **Prüfung für Lackierzwecke.** 1 g des zu untersuchenden Ultramarins verreibt man auf einer Glasplatte mit einigen Tropfen besten Leinölfirnisses, läßt trocknen und betrachtet dann die Proben bei durchfallendem Lichte. Man kann so mit Leichtigkeit die brauchbaren feurigen Sorten von den matten unterscheiden.

Die Ultramarin-Analyse.

Die Analyse des Ultramarins im Betriebe der Ultramarinfabriken beschränkt sich auf Ermittlung des Gehaltes an freier und chemisch gebundener Kieselsäure, an Tonerde, Natron und Gesamtschwefel.

1. **Vorbereitung zur Analyse des Roh-Ultramarins.** Das Ultramarin wird fein gerieben (durch ein Seidensieb Nr. 17), dann bei 100° getrocknet (etwa 24 h.), dann 2—10 g abgewogen und zu 500 ccm gelöst, filtriert und jedesmal 100 ccm zu einer Bestimmung genommen:

1. $Na_2S_2O_3$ durch Jodlösung mit Stärke, auf $Na_2S_2O_3$ + aq gestellt.
2. Na_2SO_4 durch Fällung mit $BaCl_2$ in angesäuerter Lösung.
3. NaCl durch Fällung mit $AgNO_3$. (Sehr selten ist NaCl im Roh-Ultramarin.)

Etwa 10—20 g Ultramarin werden durch 2—3 maliges Dekantieren einigermaßen ausgewaschen, wobei man, um ein klares Filtrat zu er-

halten, etwas Alkohol hinzusetzt. Alsdann dampft man mit einer verdünnten Lösung von schwefligsaurem Natron im Wasserbade bis fast zur Trockne ein[1]). Hierauf wäscht man so lange aus, bis eine trockene Probe des Ultramarins, mit wenig Wasser angenetzt und abfiltriert, im Filtrate keine Spur einer Trübung mit Chlorbaryum mehr gibt. Diese letztere Operation ist sehr wichtig, da sonst ein späteres Trocknen nicht ohne Änderung der Zusammensetzung des Ultramarins zu bewerkstelligen ist. Ist das Ultramarin völlig ausgewaschen, so können Blau, Rot und Gelb ohne die geringste Änderung bei 100—140, ja 150° getrocknet werden.

Das nach nochmaligem Feinreiben bei 130—140° getrocknete Ultramarin füllt man heiß in ein Fläschchen mit eingeriebenem Glasstöpsel.

2. Bestimmung der Kieselsäure, Tonrückstand und Gesamtschwefel. 1 g der getrockneten Substanz wiegt man in einer Porzellanschale ab, verrührt sorgfältigst[2]) mit Wasser und setzt 1—2 ccm Brom hinzu.

Ist dasselbe teilweise gelöst (was an der gelben Farbe der Flüssigkeit erkennbar ist), so gibt man 15—20 ccm Salpetersäure hinzu und dampft im Wasserbade zur Trockne. Alsdann nimmt man mit Wasser auf, setzt etwa 20 ccm Salzsäure hinzu und dampft abermals ein. (Dieses zweite Eindampfen geschieht, um die Salpetersäure, welche den Barytniederschlag vermehren würde, wegzuschaffen und um die Kieselsäure sicher unlöslich zu machen.) Man übergießt nun mit Salzsäure, läßt längere Zeit (in der Kälte 12, in der Wärme 3 Stunden) stehen, verdünnt hierauf mit Wasser und filtriert ab. Auf dem Filter bleibt Kieselsäure und Tonrückstand (Sand). Diese werden wie bei der Tonanalyse voneinander getrennt. Zur Bestimmung des Gesamtschwefels wird das Filtrat zum Sieden erhitzt und mit Chlorbaryum gefällt. Sollte, was allerdings selten vorkommt, der Eisengehalt des Ultramarins ein beträchtlicher sein, so wird das Filtrat vom schwefelsauren Barytniederschlage mit Zink reduziert und mit Permanganatlösung titriert.

3. Bestimmung der Tonerde und des Natrons. 1 g des nach Nr. 1 ausgewaschenen und getrockneten Ultramarins wird ebenfalls mit Wasser sorgfältigst verrührt und mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Nach einigem Stehen unter zeitweiligem Umrühren wird erhitzt, bis sich die Lösung klar absetzt. Alsdann filtriert man, wobei Schwefel, Tonrückstand und etwas Kieselsäure ungelöst bleiben. Dieser Rückstand wird nach dem Glühen gewogen. Das Filtrat wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Wasser und Salzsäure befeuchtet und abermals getrocknet. Alsdann übergießt man mit Salzsäure, verdünnt nach einigem Stehen mit Wasser und filtriert. Im Filter bleibt Kieselsäure, die, zu dem bei der ersten Filtration erhaltenen Rückstand

[1]) Es geschieht dies, um den freien Schwefel zu entfernen, da durch Schwefelkohlenstoff nur etwa 40—60% desselben ausgezogen werden.

[2]) Geschieht dieses Verrühren nicht äußerst sorgfältig, so bilden sich Klümpchen, welche nur außen zersetzt werden, während im Innern das Ultramarin kaum angegriffen wird.

addiert, den Gehalt an Gesamtkieselsäure und Tonrückstand ergibt, was also eine willkommene Kontrolle der sub B. beschriebenen Bestimmung ist.

Das Filtrat wird zur Trockne verdampft, um die überschüssige Salzsäure zu entfernen. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, mit Ammoniak gefällt und das Ganze abermals im Wasserbade vollkommen eingetrocknet. Hierdurch erreicht man, daß sich die Tonerde leicht und vollkommen auswaschen läßt. Man nimmt nun den Rückstand mit heißem Wasser auf, versetzt die Lösung mit einigen Tropfen Ammoniak, erhitzt und filtriert. Die auf dem Filter bleibende Tonerde wird geglüht und gewogen. Zur Bestimmung des Natrons wird das Filtrat mit etwas Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure versetzt und zur Trockne verdampft. Hierbei tritt nie ein Hinaufsteigen der Salze an den Wänden der Schale ein. Der Rückstand wird sehr stark geglüht und das erhaltene Na_2SO_4 als Natrium in Rechnung gebracht.

Neuerdings analysiert E. R. Andrews (Analyst 1910, Bd. 35, S. 157) Ultramarinblau in folgender Weise:

1 g Ultramarin wird mit 5—10 ccm Wasser geschüttelt, bis ein feuchter Brei entstanden ist, und mit 30 ccm gesättigtem Bromwasser versetzt. Nach abermaligem Schütteln, bis die Färbung des Broms verschwunden ist, wird so lange Bromwasser hinzugefügt, bis die Farbe des Ultramarins verschwunden und ein geringer Überschuß von Brom vorhanden ist. Nach 15 Minuten wird schnell filtriert, der Rückstand mit Wasser gewaschen, getrocknet, verascht und gewogen. Das Filtrat wird mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure angesäuert und zur Trockne gebracht. Nach Aufnahme mit Wasser wird von der ausgeschiedenen Kieselsäure abfiltriert; das Filtrat wird zu einem bestimmten Volumen aufgefüllt und dient zur Bestimmung von Tonerde und Schwefelsäure. Der gewogene unlösliche Rückstand wird mit Natriumcarbonatlösung gekocht, ausgewaschen und wieder getrocknet und gewogen. Die Differenz, welche Kieselsäure ist und etwa 1,5—2 % beträgt, wird zu der im Filtrat bestimmten Kieselsäure hinzuaddiert. Der unlösliche Rückstand besteht aus 90 % Ton und 10 % schwefelsaurem Calcium.

Anm.: Die in manchen Lehrbüchern vorhandene Angabe, daß Schwefelnatrium ein Bestandteil der Ultramarine sei, ist nicht in dem Sinne aufzufassen, daß dieses im freien Zustande vorhanden sei, sondern daß seine Bestandteile mit anderen Elementen, wahrscheinlich dem Aluminium, zu einem Komplexe vereinigt sind. Diese Annahme erklärt die Unempfindlichkeit der Ultramarine gegenüber Bleiweiß und anderen Bleifarben. Vgl. A. Eibner, Über Ultramarine. Techn. Mitt. f. Malerei 23, 270; 1907.

Maltechnische Eigenschaften. Die Unbeständigkeit der blauen Ultramarine gegen die schweflige Säure der Luft ist allgemein bekannt. Sie werden vielfach für durchaus licht- und luftbeständig gehalten. Dies scheint auch für die blauen Ultramarine nicht in allen Fällen zuzutreffen. Nach A. W. Keim sind ferner nicht alle blauen Ultramarine kalkecht. Kieselsäurereicher Kalk zerstört sie auf Freskogemälden in

relativ kurzer Zeit unter Bildung von mißfarbigen bzw. ungefärbten Verbindungen. Sehr wahrscheinlich wirkt hierbei die Feuchtigkeit mit, die auch bei der sog. Ultramarinkrankheit eine Rolle zu spielen scheint. Sie tritt nach Pettenkofer (Über Ölfarbe, Braunschweig 1902) auch bei Grünerde, wie überhaupt bei stark tonhaltigen Farbstoffen, die viel Wasser an der Oberfläche zu kondensieren vermögen, bei starken Temperatur- und Feuchtigkeitsschwankungen an Ölgemälden auf und besteht nach Pettenkofer in der hierdurch verursachten stärkeren Verwitterung des Bindemittels an diesen Stellen, wodurch die Farbstoffe durch das trübe Medium der verwitterten Ölschichte hindurch gesehen werden. Abweichend hiervon führt Rohland die Ultramarinkrankheit auf oberflächliche Zersetzung des Farbstoffes durch Hydrolyse zurück. Neuerdings machte E. Täuber auf die relativ geringe Lichtbeständigkeit der violetten Ultramarine aufmerksam (Farbenztg. **1910**, Nr. 30 und 31).

Über das Verhalten der Ultramarine in Mischung mit Bleifarben usw. finden sich vielfach unzutreffende Angaben, dahingehend, daß sie sich als Schwefelfarben mit diesen umsetzen müßten. Diese Äußerungen beruhen teilweise auf richtig gemachter Beobachtung, aber falschen Schlußfolgerungen. Auch sie sind wie jene über Zinnober-Bleiweißmischungen durch technische Unreinheit des einen Gemengteiles verursacht; in diesem Falle des Bleiweiß. A. Eibner fand folgendes: 1. Reines blaues Ultramarin wird beim Kochen mit Bleizuckerlösung sehr stark nach schwarzblau verfärbt; bleibt dagegen beim Kochen mit reinem Bleiweiß in der gleichen Zeit unverändert. Die Verfärbung wie im ersten Falle wird also auch durch die technische Verunreinigung Bleizucker im Bleiweiß verursacht. 2. Mischungen der reinen Farbstoffe blieben beim Dauerversuch innerhalb 4 Jahren unverändert; ebenso Gemische der Ölfarben innerhalb 5 Jahren. Vgl. A. Eibner, Malmaterialienkunde, S. 180.

Zinkweißechtheit. A. Eibner fand, daß sowohl blaue als grüne, violette und rote Ultramarine in hellen Ausmischungen mit Zinkweiß als Wasserfarben unter Glas im direkten Sonnenlichte innerhalb vier Monaten deutlich verbleichten.

VII. Violette Farbstoffe.

Kobaltviolett.

Dieser Farbstoff wurde im Jahre 1859 von Salvétat eingeführt. Mischt man Lösungen von Kobaltsulfat mit phosphorsaurem Kobaltoxydul, so entsteht ein rosenroter Niederschlag von wasserhaltigem phosphorsauren Kobaltoxydul, der beim Schmelzen Wasser verliert und dadurch violette Färbung annimmt. Die Schmelze wird zerkleinert, gemahlen, gewaschen und getrocknet und bildet so das „Kobaltviolett dunkel“ des Handels. Es ist also wasserfreies phosphorsaures Kobaltoxydul. Dieser Farbstoff ist halb lasierend, vollkommen lichtecht und

in Mischung mit anderen mineralischen Farbstoffen permanent. Er verändert sich jedoch nach einer Angabe aus der Praxis als Wasser- und Temperafarbe durch allmähliche Wasseraufnahme im Ton. Die Lichtechtheit scheint absolut zu sein. Aufstriche in arab. Gummi und in Öl hielten sich innerhalb 7 Jahren vollkommen unverändert. Dieses Kobaltviolett ist auch gegen Zinkweiß sehr beständig. 12 proz. Ausmischungen blieben als Aquarellfarben unter Glas belichtet innerhalb zwei Monaten vollkommen unverändert.

Verschieden von diesem Kobaltviolett ist das von Gentele hergestellte arsenigsaure Kobaltoxydul, ein zart rotviolettes Pulver, das im Farbton und in der Zusammensetzung dem Mineral Kobaltblüte ähnlich ist. Dieser Farbstoff befindet sich unter der Bezeichnung „Kobaltviolett hell" im Handel. Man unterscheidet ihn vom obigen leicht an dem Arsenrauch, den er beim Erhitzen auf Kohle gibt. Auch dieser Farbstoff ist gegen Zinkweiß sehr widerstandsfähig. 12 proz. Ausmischungen veränderten sich als Aquarellfarbe aufgestrichen unter Glas in zwei Monaten (Oktober—Dezember) nicht.

Manganviolett, Mineralviolett.

(Nürnberger Violett.)

Diese Farbe wird nach Mierzinski hergestellt, indem ein Gemenge von fein gepulvertem Braunstein oder Rückstände von der Chlorbereitung und Phosphorsäure in emaillierten gußeisernen Gefäßen geschmolzen werden. Die so erhaltene Masse wird nach dem Erkalten mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonatlösung zum Sieden erhitzt. Es schlägt sich hierbei Mangandioxyd nieder. Die filtrierte Flüssigkeit wird zur Trockene verdampft und zum Schmelzen erhitzt. Nach dem Erkalten kocht man mit Wasser aus und erhält eine rötliche Flüssigkeit und ein violettes Pulver, welches gewaschen und getrocknet das Nürnberger Violett bildet.

Vor einigen Jahren wurde von der Firma A. Behringer in Charlottenburg ein violetter Farbstoff unter dem Namen Mineralviolett in zwei Nuancen in den Handel gebracht, der Mangan, Phosphorsäure und Ammoniak enthält. Er gibt beim Erhitzen für sich unter Weißwerden Ammoniak ab, wird mit Kali bei gew. Temperatur und mit Ammoniak beim Erwärmen unter Abscheidung von Braunstein zersetzt und scheint also phosphorsaures Manganoxydulammoniak zu sein. Dieser Farbstoff ist daher verwandt oder identisch mit dem Nürnberger Violett. Daß dieser Farbstoff nicht kalkecht sei, schien aus seinen Reaktionen abzuleiten. In Wirklichkeit erweist er sich aber gegen Kalk- und Barythydrat beim Erwärmen weitgehend widerstandsfähig. Zur Analyse wird der Farbstoff in einer Retorte mit Kühler und Vorlage durch überschüssige Kalilauge zersetzt und das Ammoniak maßanalytisch, das abgeschiedene und getrocknete Mangansuperoxyd jodometrisch bestimmt. Die Phosphorsäure wird im Filtrate mit Magnesiamischung gefällt und als Magnesiumpyrophosphat gewogen.

Die Lichtbeständigkeit des Mineralviolett ist sehr groß. Aufstriche in arab. Gummi hielten sich innerhalb vier Jahren unverändert.

Violettes und rotes Ultramarin. Diese Farben werden aus dem blauen Ultramarin durch Einwirkung von trockener Salzsäure und Sauerstoff bei 150—180° erhalten, wobei ersterem Natrium entzogen wird. Violettes Ultramarin ist nach R. Hoffmann keine selbständige Verbindung, sondern ein Gemenge von blauem und rotem Ultramarin. Es wird unter Anwendung von Salmiak aus dem blauen hergestellt und dann erst durch Salzsäure in Rot übergeführt. Diese zuerst auf der Wiener Weltausstellung im Jahre 1873 in die Öffentlichkeit getretenen Farben haben eine größere Bedeutung im Handel und in den gewerblichen Verwendungen bis jetzt nicht erlangt.

VIII. Grüne Farbstoffe.

a) Natürliche.

Grünerden (Seladonit).

Handelsnamen: Veroneser Erde, Tiroler Grün, Sächsische Erde, Priesener Erde, Nassauische Erde, Seladongrün, Kaadener Grün, Cyprische Erde, Terra Verde, Steingrün.

Die Grünerden sind Verwitterungsprodukte älterer Gesteinsarten, hauptsächlich solcher der Hornblendereihe.

Im rohen Zustande bilden die Grünerden feuchte tonige Massen von sehr feiner Verteilung, die durch trockene, seltener nasse Aufbereitung verbessert werden. Sie zeichnen sich durch sehr feines Korn und daher gute Streichfähigkeit und Druckbarkeit aus. Die weniger schönen Sorten werden hauptsächlich in der Anstreicherei und als Grundiermaterial in der Tapetenfabrikation usw., die schönsten in der Dekorations- und Kunstmalerei verwendet. Unter dem Namen Steingrün wurde früher ein Gemenge von gemahlener Grünerde mit weißem Ton zur Herstellung von wetterfesten Anstrichen verwendet.

Zusammensetzung: Analyse. Die Grünerden unterscheiden sich von den Tonen und Chloriten wesentlich durch geringe Gehalte an Tonerde, von letzteren durch die relativ geringen Mengen an Magnesia. Sie gehören wegen des fast nie fehlenden Gehaltes an Kali und Natron zu der Gruppe der Hornblenden, nicht der Augite. Als färbendes Prinzip wurde seit langer Zeit ein Eisenoxydulsilikat angenommen. Eine Veroneser Grünerde hatte nach Delesse (Naumann, Mineralogie, Leipzig 1874, S. 503) 51 % Kieselsäure, 7 % Tonerde, 21 % Eisenoxydul, 6 % Magnesia, 6 % Kaliumoxyd, 2 % Natriumoxyd und ca. 7 % Wasser. Nach Church (vgl. Church-Ostwald, S. 204) ist das Eisen in den Grünerden als Eisenoxydsilikat vorhanden. Für ein Vorkommnis vom Monte Baldo sind folgende Zahlen angegeben: Wasser, bei 100° C flüchtig, 4,1; Wasser, bei Rotglut flüchtig, 4,2; Eisenoxyd (Fe_2O_3) 20,3; Eisenoxydul (FeO) 2,6; Tonerde 1,7; Kalk 1,1; Magnesia 5,6; Kalium-

oxyd 6,4; Natriumoxyd 2,3; Kieselsäure 51,7. Dagegen gibt Gentele (Lehrbuch der Farbenfabr. 3. Aufl., I, S. 153) zwei Analysen einer böhmischen bzw. englischen Grünerde an, von welchen die erste Eisenoxydul, die letzte Eisenoxyd enthält.

Grünerde	böhmische	englische
Kieselsäure	41	56,4
Tonerde	3	2,1
Eisenoxydul	23	5,1
Eisenoxyd	—	14,1
Kalk	8	—
Magnesia	2	5,9
Kali	3	8,8
Kohlensäure	19	—
Wasser	—	8,8

Nach v. Hauer haben in der Tat die Grünerden von Gösen, Atschau und Männersdorf bei Kaaden eine ähnliche Zusammensetzung wie jene von Verona und Cypern. Im Fassatale finden sich Pseudomorphosen nach Augit. Die sich widersprechenden Angaben über die Oxydationsstufe, in der das Eisen in den Grünerden vorhanden ist, scheinen daher zu stammen, daß auch diese Farbstoffe noch jetzt vielfach als ein Einzelindividuen betrachtet werden, während sie tatsächlich eine Gruppe verschieden zusammengesetzter isomorpher Gemenge zu sein scheinen. Von den verschiedenen Gehalten an Eisenoxydul bzw. Eisenoxyd rühren auch wahrscheinlich die bei den Grünerden beobachteten verschiedenen Färbungen her. Die meisten Grünerden werden von heißer Salzsäure nicht zersetzt. Diese löst nur das durch Verwitterung entstandene Eisenoxyd auf. Wertvollere Sorten dieses Minerals werden auf diese Weise im Tone verbessert, da sie durch die Behandlung mit Salzsäure den Braunstich verlieren. Nach Naumann (l. c.) gibt es auch durch Salzsäure aufschließbare Grünerden.

Eine mit Flußsäure und konz. Schwefelsäure aufgeschlossene Veroneser Grünerde gab mit Ferricyankalium reichlichen blauen Niederschlag, mit Ferrocyankalium nur Blaufärbung. Bei der gewöhnlichen Silikatanalyse durch Aufschließen mit kohlensaurem Natronkali wird alles vorhandene Eisenoxydul oxydiert. Daher kann der Eisenoxydulgehalt in Grünerden nur durch Aufschließen mit Flußsäure unter Vermeidung der Oxydation des ersteren durchgeführt werden, nachdem vorher das durch Verwitterung entstandene Eisenoxyd durch Ausziehen mit heißer Salzsäure entfernt und bestimmt ist. In einer weiteren Portion wird nach dem Aufschließen das Gesamteisen oxydiert und bestimmt.

Beim Glühen verlieren die Grünerden Wasser, das Eisen wird oxydiert, und es entstehen so die gebrannten Grünerden von rehbrauner Farbe, die ebenfalls als Malerfarben dienen.

Kalkgrüne. Diese Bezeichnung trugen ursprünglich die dem natürlichen Malachit nachgeahmten grünen Kupferfarbstoffe, welche in Kalk beständig sind. Seit etwa 20 Jahren versteht man darunter

durch grüne Triphenylmethanfarbstoffe (Malachitgrün, Brillantgrün) tiefgrün gefärbte besondere Sorten deutscher Grünerden oder grauer, auch weißer Tone, die zu den sauren Silikaten gehörig die Eigenschaft zeigen, diese basischen Farbstoffe in besonders fester Weise zu binden. Hierzu sind hauptsächlich die erwähnten rheinischen, hessischen und sächsischen Grünerden oder Grautone geeignet, unter welchen sich auch die Haiger Erde befindet. Die Bindung der erwähnten Teerfarbstoffe mit diesen Erden ist sowohl in theoretischer als technischer Hinsicht sehr interessant. Diese sauren Tone bilden eines der wenigen Mittel, die man heutzutage besitzt, um relativ sehr lichtunechten Teerfarbstoffen sehr beträchtliche Lichtechtheit zu erteilen. Malachitgrün und Brillantgrün, die unverlackt oder auch als Tanninlacke im Aufstrich mit arab. Gummi im Sommer bei direktem Sonnenlichte innerhalb 5 Tagen völlig zerstört werden, liefern auf den hierzu geeigneten Grünerden niedergeschlagen Kalkgrüne, in welchen die typische Lichtunechtheit der genannten Farbstoffe in das Gegenteil verwandelt ist. Vier solcher Kalkgrüne einer rheinischen Firma hatten nach 4 Jahren 7 Monaten im direkten Sonnenlichte den Ton nur so weit verändert, daß sie den bekannten Graustich angenommen hatten. Daß derartige Farbstoffe sowohl für Anstrich als auch als Tapetenfarben den praktischen Anforderungen entsprechen, steht außer Zweifel. Die ebenso interessante als wertvolle, aber noch nicht genügend erforschte enorme Erhöhung der Lichtechtheit dieser und anderer basischer Teerfarbstoffe durch Verlackung auf den erwähnten Substraten drückt sich auch im Verhalten der oben erwähnten vier Kalkgrüne in Mischung mit Zinkweiß aus. 4 proz. Ausmischungen derselben erlitten im Aufstrich mit arab. Gummi unter Glas im direkten Sonnenlichte innerhalb 2 Monaten kaum nennenswerte Abschwächung ihrer ursprünglichen Intensität. Diese Kalkgrüne sind also in Mischung mit Zinkweiß den Pariserblauen, Chromgrünen, Zinkgrünen usw. an Zinkweißechtheit weit überlegen und erreichen etwa jene der Ultramarine. Dagegen war ein anderes Kalkgrün innerhalb 4 Jahren vollständig verschwunden. Die belichtete Hälfte der Tafel hatte rötlichgrauen Ton angenommen. Dasselbe Kalkgrün verfärbte sich in 4 proz. Ausmischung mit Zinkweiß in 2 Monaten in Rötlichgraugrün und hatte an Intensität bedeutend abgenommen.

Es ist bekannt, daß nicht alle Grünerden, Grautone, fetten Weißtone, Bolusarten usw. basische Teerfarbstoffe wie Malachitgrün, Brillantgrüne, Auramin usw. gleich haltbar im Lichte machen. Daher gibt es außerordentlich haltbare, weniger beständige und unbeständige Kalkgrüne, Kalkgelbe, Kalkrote usw. Eine besonders bemerkenswerte Eigenschaft der rheinischen, hessischen und sächsischen Grauerden ist, daß sie diese basischen Farbstoffe sogar gegen Alkalien unempfindlich machen. Gg. Zerr erwähnt in seinem Aufsatze: Die Industrie der Teerfarblacke, (Farbenztg. 16, S. 14, 70, 544), daß die betr. Farblacke anfangs unscheinbar dunkelolivegrün, trocken fast schwarz aussehen. Behandelt man sie aber mit verdünnter Natronlauge, so tritt an Stelle der Entfärbung,

wie sie die freien Malachit- und Brillantgrüne usw. erleiden, meist sofort die den Kalkgrünen eigentümliche bläulichgrüne und lebhafte Färbung auf die sich bei der weiteren Verarbeitung nicht mehr ändert. Es scheint also, daß bei der Bildung dieser Kalkgrüne Alkali in die Bindung von Farbstoff und Substrat eintritt. Aus ihrem Verhalten gegen Alkali läßt sich auf die Kalkechtheit ein sicherer Schluß ziehen.

Mit Abnahme des sauren Charakters der zu verwendenden Grauerden nehmen Lichtechtheit und Kalkechtheit der Kalkgrüne usw. ab. Man muß also bei der Bildung dieser Farblacke einen Vorgang annehmen, der von Adsorption im rein physikalischen Sinne verschieden und jenem einer komplexen Salzbildung sehr nahe kommt.

Die besten der erwähnten Kalkgrüne sind auch wasser- und spritecht. Sie unterscheiden sich also von den zu einer Zeit hergestellten „angeschönten Grünerden", wo man in der Wahl der Substrate noch nicht sicher ging, in vorteilhaftester Weise und sind zu den organischen Farblacken zu zählen, obwohl die Art ihrer Herstellung jener der typischen Farblacke nicht gleicht.

Das Mineral Malachit wurde früher unter der Bezeichnung Berggrün besonders in Tirol zur Verarbeitung auf Anstrich- und Malerfarbe abgebaut. Jetzt kommt dieser Farbstoff nur mehr in einzelnen Künstlerfarbensortiments vor. Fast alle heutigen „Berggrüne" des Handels sind künstliche Kupferfarbstoffe (s. diese).

b) Künstliche grüne Grundfarbstoffe.

Kobaltgrüne.

Beinamen: Rinmanns Grün, Zinkgrün, Sächsischgrün.

Diese Farbstoffe wurden im letzten Viertel des 18. Jahrhunderts von dem schwedischen Chemiker Sven Rinmann durch Glühen eines Gemenges von Zinkoxyd mit Kobaltoxydulsalz hergestellt. Später wurden von R. Wagner, Leclair, Barrnel, Elsner, Ador, Abbadie, Künzel und Calvet Versuche über ihre zweckmäßigste Gewinnung angestellt. (Dingl. pol. Journ. **113**, 432.) In ähnlicher Weise wie bei der Darstellung des Kobaltblau geht man hier entweder von löslichen Kobaltsalzen aus, die man mit Soda fällt, mit Zinkoxyd im geeigneten Verhältnis mischt, trocknet und glüht, oder indem man phosphorsaures oder arsensaures Kobalt herstellt und dieses in gleicher Weise behandelt. Letztere Methode soll feurigere Farben geben als erstere und die Farbe bei niederer Temperatur entstehen lassen. Wenn auf 1 Äqu. Zinkoxyd mehr als 1 Äqu. Kobaltoxydul verwendet wird, entsteht eine schmutziggrüne Farbe. Schöne Farben soll man erhalten, wenn auf 9—10 Gewichtsteile Zinkoxyd 1—1½ Gewichtsteile Kobaltoxydul verwendet werden. Hieraus geht hervor, daß auch die Kobaltgrüne ähnlich wie die Kobaltblausorten nicht aus einem einzelnen chemischen Individuum bestehen und nicht, wie vielfach angegeben, als reines Kobaltzinkat bezeichnet werden können. Für die mit Kobaltphosphat hergestellten Sorten gilt

diese Bezeichnung keinenfalls. Die Kobaltgrüne werden in drei Tonstufen als Kobaltgrün hell, mittel und dunkel in den Handel gebracht, die sich auch durch die Nuance unterscheiden und gelb- bzw. blaustichig sind. Sie können also ähnlich dem Kobaltblau als Substratfarben mit mehr oder weniger Zinkoxyd betrachtet werden. (Näheres über Darstellung: Munkert, Normalfarben, S. 151.) Die mittlere prozentische Zusammensetzung wird zu 88 % Zinkoxyd und 12 % Kobaltoxydul angegeben. Nach Wagner enthielt ein dunkles Kobaltgrün 71,93 % Zinkoxyd, 19,15 % Kobaltoxydul, 8,23 % Phosphorsäure und 0,69 % Natron.

Analyse. Kobaltgrüne sind leicht erkennbar, da sie sich beim Erhitzen mit Salzsäure mit roter Farbe lösen. Kalilauge wird von den dunkleren Sorten bei längerem Kochen hellblau, kohlensaures Ammoniak sehr schön violett gefärbt. Phosphorsäure scheint übrigens in den jetzt hergestellten Kobaltgrünen selten vorzukommen. Von 12 untersuchten Proben enthielt sie nur eine. Die quantitative Analyse der Kobaltgrüne erfolgt durch Auflösen in Salpetersäure. Das Kobalt wird als Kobaltkaliumnitrit gefällt, ausgewaschen, in Salzsäure gelöst, als Oxydulhydrat gefällt und nach Rose als Metall bestimmt. Aus dem Filtrat fällt man event. vorhandenes Nickel nach dem Kochen mit überschüssiger Salzsäure durch Kalilauge und führt in Nickeloxydul über. Im Filtrate fällt man das Zink als Sulfhydrat und bestimmt es durch Abrösten als Oxyd.

Lichtechtheit und Verträglichkeit in Mischung. Die Kobaltgrüne sind im Lichte permanent. Sie vertragen sich nicht mit Zinkgelb, gelbem Ultramarin und Zinkgrün. Gegen Zinkweiß erwies sich das Kobaltgrün weit beständiger als die Ultramarine. 10 proz. Ausmischungen waren als Aquarellfarben unter Glas in zwei Monaten kaum verändert worden. Dieses Verhalten erklärt sich durch die Zusammensetzung der Kobaltgrüne als Zinkate.

Eine Abart des Kobaltgrün ist das Gellertgrün, welches aus metallischem Kobalt durch Rösten und Glühen mit 4—5 Teilen Salpeter und 8—10 Teilen Zinkoxyd gewonnen wird.

Diese Farben werden wegen des relativ hohen Preises zumeist nur als Künstlerfarben angewendet.

Mangangrün.

Kasselergrün, Rosenstiels Grün, Barytgrün.

Diesen ursprünglich von L. Schad hergestellten Farbstoff erhält man durch Erhitzen eines Gemenges von Manganoxyden mit Baryumnitrat und Schwerspat oder Kaolin. Man wendet auch Baryumsuperoxyd an. Diese Farben werden wenig angewendet und sollen gegen Feuchtigkeit empfindlich sein.

Die grünen Chromfarbstoffe.

Mit dem Handelsnamen Chromgrüne bezeichnete man früher in zutreffender Weise das Chromsesquioxyd, Cr_2O_3, oder die diesem nahe-

stehenden grünen Grundfarben. Da der grüne Farbton diesem Oxyde eigen ist, so erlangte die Bezeichnung „Chromgrün" [1]) die Bedeutung einer wahren Substanzbezeichnung. Nachdem jedoch später die billigeren aus Chromgelb und Pariserblau hergestellten grünen Mischfarben in ungeeigneter Weise ebenfalls mit dem alten Namen als „Chromgrüne" bezeichnet worden waren, den sie bis heute noch tragen, mußte dieser bei den vom Chromoxyd sich ableitenden Farben durch einen neuen ersetzt werden. Man wählte in richtiger Anwendung der wissenschaftlichen Farbennomenklatur die Stoffbezeichnung Chromoxydgrüne.

Chromoxydgrün stumpf oder deckend.

Darstellung. Diese Farbe ist die älteste der aus dem Kaliumbichromat, aus Chromeisenstein oder Rotbleierz erhaltenen grünen Grundfarben, welche das Chromoxyd zur Basis haben. Es wurde von Vauquelin, dem Entdecker des Metalles Chrom, im Jahre 1797 zuerst durch Erhitzen des roten Quecksilberoxydulchromates dargestellt. Wöhler erhielt es durch Reduktion von Kaliumbichromat mit Salmiak. Die technischen Methoden zur Herstellung von Chromoxydgrün stumpf beruhen auf dem gleichen Prinzip der Reduktion von Chromaten und bezwecken möglichst billige Darstellung durch Anwendung wohlfeiler Reduktionsmittel und Erzielung möglichster Brillanz und Malfähigkeit der Farbe. Das Chromoxyd variiert nämlich ähnlich wie die Abarten des Quecksilberoxyds, des Cadmiumgelb und der roten Eisenfarben je nach Art der Darstellung, der Temperatur, der Art der Zuschläge usw. sehr stark in Dichte und Korngröße und daher in der Nuance. Als Reduktionsmittel dienen nach Dieterich Schwefel, weiche Holzkohle, Kartoffelstärke oder Papiermasse; nach Casali auch Gips oder Pikrinsäure. Die Produkte dieser verschiedenen Darstellungsarten weisen beträchtliche Nuanceverschiedenheiten auf. Am schönsten ist die Farbe aus Quecksilberoxydulchromat, doch kommt sie zu teuer. Dieser nahe kommt die mittels Pikrinsäure hergestellte, während die mit Schwefel gewonnene stumpfer ist [2]). Dagegen ist das durch Selbstzersetzung des Ammoniumbichromates beim Erhitzen entstehende grüne Produkt nicht, wie fast allenthalben angegeben wird, das Oxyd Cr_2O_3, sondern ein Gemisch derselben mit dem dunkelbraunen Chromdioxyd CrO_2.

Analyse. Das auf die eine oder andere Art dargestellte Chromoxydgrün ist zumeist fast chemisch reines Chromoxyd Cr_2O_3, da die bei der Fabrikation entstehenden Nebenprodukte durch Wasser oder Säuren leicht entfernbar sind. Verfälschungen kommen kaum vor. Von den grünen Zinnobern, Grünerden usw. unterscheidet es sich schon durch die Nuance; bestimmt aber durch seine Unveränderlichkeit beim Glühen

[1]) Joh. C. Leuchs, Vollständige Farben- und Färbekunde II. Bd. Nürnberg 1825; Schützenberger, Farbstoffe. 1868; Gentele, Lehrbuch der Farbenfabrikation. 2. Aufl. 1880.

[2]) Einzelheiten der Fabrikation in Gg. Zerr und Dr. Rübencamp, S. 317.

oder Erwärmen mit Alkalien. Die Wertbestimmung erfolgt durch Aufschließen mit Salpeter und Soda, Auflösen der Schmelze, Abscheidung von Tonerde und Eisen, dann der Kieselsäure nach erfolgter Reduktion mittels Salzsäure und Alkohol durch dreimaliges Eindampfen und endlich des Chroms als Hydroxyd, Glühen und Wägen als Cr_2O_3.

Verwendung. Das Chromoxydgrün stumpf wurde früher hauptsächlich in der Glas- und Porzellanmalerei, dann im Banknotendruck verwendet, da es auf photographischem Wege nicht reproduzierbar ist; ferner im Tapetendruck. Seit längerer Zeit ist sein Verbrauch stark zurückgegangen, da die Farbe relativ teuer und wenig brillant ist. In der Kunstmalerei wird sie jedoch noch viel angewendet. Sie ist ausgesprochene Deckfarbe und in Mischung mit anderen Farbstoffen verträglich.

Guignetgrün.

Beinamen: Chromoxydgrün feurig oder lasierend, Pannetiers Grün, Mittlers Grün, Smaragdgrün, Chromgrün, Chromgrün in Lack, Chromhydrat, Vert Peletier, Vert virginal, Viridian, Emerald oxide of Chromium (Church).

Dieser Farbstoff wurde im Jahre 1838 von Pannetier zum ersten Mal im kleinen hergestellt. Dieser überließ das Rezept seinem Assistenten Binet. Im Jahre 1843 erhielten ihn unabhängig voneinander Guignet und Salvétat (Bull. soc. chim. **1859**, 4; Dingl. pol. Journ. **1859**, 152, 191; Compt. rend. **1859**, 48, 295). Das erste technische Verfahren zur Darstellung dieses Grüns rührt von Gilbée her (Dingl. pol. Journ. **1859**, 152, 191). Später wurde diese Fabrikation von Scheurer-Kestner in Thann im Elsaß wesentlich verbessert (Dingl. pol. Journ. **1865**, 176, 386).

Das Guignetgrün wird heute noch nach dem ursprünglichen Verfahren des Erhitzens eines Gemenges von 1 Teil Kalium- oder Natriumbichromat mit 3 Teilen krystallisierter Borsäure in Flammöfen auf ca. 700° dargestellt. Es findet hierbei Reduktion des Chromates unter Bildung von Metachromborat neben borsaurem Alkali statt. Ersteres geht bei weiterem Erhitzen in ein Alkalipyrochromborat von dunkelgrüner Farbe über, das bei der Hydrolyse das Guignetgrün liefert. Außer diesem Hauptprozesse vollziehen sich einige Nebenprozesse; s. u.

Zusammensetzung. Da alle technischen Guignetgrüne Borsäure enthalten, nahm Shipton (Dingl. pol. Journ. **176**, 315; 1865) an, daß diese ein integrierender Bestandteil des Farbstoffes sei, und gab ihm die Formel: $BO_3 \cdot 3\,Cr_2O_3 \cdot 4\,H_2O$. Dagegen erkannten Guignet und Salvétat die Borsäure als technische Verunreinigung und stellten die Formel $Cr_2O(OH)_4$ auf, die 19,1 % Wasser verlangt. Scheurer-Kestner fand später gegen 15 % Wasser, entsprechend der Formel: $Cr_4O_3(OH)_6$ mit 15,06 % Wasser.

Bis vor kurzem erhielt sich die Formel von Guignet. Dieser Farbstoff wird daher jetzt noch in den meisten Lehrbüchern als Chromtetrahydrat bezeichnet. Erst in jüngster Zeit wiesen L. Wöhler

und Becker (Zeitschr. f. angew. Chem. 21, 1600; 1908) darauf hin, daß bezüglich der Zusammensetzung des Guignetgrüns noch immer Unsicherheit herrscht. Sie kamen zu dem Schlusse, daß die Formel von Scheurer-Kestner für die technischen Guignetgrüne zutreffend ist. Dagegen erhielten sie aus Ammonbichromat Grüne mit einem Höchstgehalt von 37 % Wasser. Wöhler stellte sodann durch Erhitzen von gefälltem Chromhydrat mit Wasser unter Druck ein in Salzsäure unlösliches Grün vom Ton des Guignetgrüns her, das von allen Nebenbestandteilen und Verunreinigungen der technischen Guignetgrüne frei ist.

Die im Jahr 1908 von A. Eibner und O. Hue begonnenen Untersuchungen über Zusammensetzung, Bildungsweisen und Analyse der Guignetgrüne ergaben folgendes:

Die im Handel vorkommenden Guignetgrüne hell und dunkel sind keine chemischen Individuen, sondern Gemenge aus 1. zwei den bekannten Farbton bedingenden, in Säuren unlöslichen Hauptbestandteilen, den Hydraten $Cr_4O_3(OH)_6$ und $Cr_4O(OH)_{10}$, und folgenden in geringen Mengen vorhandenen Nebenbestandteilen: 2. Chromsesquioxyd Cr_2O_3, das entsteht, wenn die Temperatur 700° überschritten und die Charge dadurch teilweise „verbrannt" wurde; 3. dem braunschwarzen Chromsuperoxyd Cr_3O_6, das hauptsächlich entsteht, wenn zu wenig Borsäure vorhanden ist: 4. Alkali, gebunden an das Chromhydrat, das sehr schwer entfernbar ist. Außerdem kommt in manchen Guignetgrünen ein fünfter Bestandteil, das Metachromborat, als Zwischenprodukt vor. Es ist in Säuren löslich. Die Borsäure ist als technische Verunreinigung zu betrachten und läßt sich im großen nicht ganz entfernen. Neueste Fabrikate wiesen nur geringe Gehalte auf (6,82, 4,29, 1,95 %). Einige Guignetgrüne enthalten als weitere technische Verunreinigungen Alkalichromate und Eisenverbindungen in geringen Mengen.

Es wurde ferner die von Scheurer-Kestner ausgesprochene Vermutung, daß die Guignetgrüne schwankende Wassergehalte zeigen, als richtig erkannt. Sie variieren bei den technischen Grünen aus Alkalibichromaten zwischen 15 und 22, bei den Grünen aus Ammonbichromat zwischen 25 und 43 %. Ein Teil des Wassers ist im adsorbierten Zustande vorhanden. Die Guignetgrüne sind also Hydrogele ähnlich den Pariserblauen. Unter gewissen Versuchsbedingungen gehen sie in Hydrosole über (kolloidale Lösungen von Guignetgrün).

Die aus Ammonbichromat hergestellten Grüne sind bei richtiger Darstellung im kleinen frei von Cr_2O_3 und Cr_3O_6 und daher weit lasierender als die technischen Grüne. Außerdem sind sie alkalifrei. Das von L. Wöhler (l. c.) durch Erhitzen von gefälltem Chromhydroxyd mit Wasser unter Druck erhaltene Grün stellt das reinste und lasierendste Guignetgrün dar, das es gibt. Es entspricht also, abgesehen von seinem Charakter als Hydrogel, der von Scheurer-Kestner aufgestellten Formel am meisten.

Analyse. Aus Obigem ist ersichtlich, daß die bisherige Art der Analyse des Guignetgrüns durch Aufschließen mit Soda und Salpeter

nicht zur Bestimmung aller Bestandteile führt. Zunächst ist die Bestimmung des adsorbierten Wassers durch Gewichtsabnahme im Exsikkator über Schwefelsäure auszuführen. Bei der Bestimmung des Gesamtwassergehaltes ist zu berücksichtigen, daß Chromhydrate beim Erhitzen an der Luft in Superoxyde übergehen. die erst bei sehr starker Rotglut in Cr_2O_3 und Sauerstoff zerfallen. Man erhitzt also so lange auf dem Gebläse, bis die schwarze Masse hellgrün geworden ist. Vor Bestimmung der Borsäure hat man sich zu überzeugen, ob nicht ein Teil derselben im gebundenen Zustande als Metachromborat vorhanden ist. was durch Ausziehen mit Salzsäure geschieht. Der Borsäuregehalt wird aus der Differenz bestimmt. indem das Grün nach dem Glühen gewogen. dann mit Flußsäure und Schwefelsäure auf dem Sandbade das Bor abgeraucht wird. Nach dem Auswaschen des Alkalis wird das borfreie Oxyd getrocknet und gewogen.

Das Kali bestimmt man, indem man wie oben das geglühte Grün mit Flußsäure und Schwefelsäure abraucht. den Rückstand mit Wasser auslaugt, mit Ammoniak fällt. das Filtrat bis zum Verjagen der Ammonsalze eindampft und erhitzt, den Rückstand mit Schwefelsäure aufnimmt und das Kalium als Sulfat bestimmt.

Die direkte Bestimmung des in den technischen Guignetgrünen vorhandenen Cr_2O_3 konnte bisher nicht ausgeführt werden. Es wurde gefunden, daß diese Grüne beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure langsam in lösliche Sulfate verwandelbar sind; hierbei würde wahrscheinlich das Oxyd Cr_2O_3 zurückbleiben. Diese Methode ist noch auszuarbeiten. Ebenso ist die Bestimmung des Chromsuperoxydes noch unsicher. Da es durch Salzsäure außerordentlich schwer zerlegbar ist, so wäre die jodometrische Methode kaum anwendbar und man müßte es durch Messen des durch Erhitzen des Grüns im indifferenten Gase erhaltenen Sauerstoffs bestimmen.

Die Guignetgrüne sind also Farbstoffe, deren quantitative Analyse auf alle Bestandteile heutzutage noch nicht vollständig ausgearbeitet ist. Ihre Bezeichnung als „Chromoxydgrüne" entspricht den an die moderne Farbstoffnomenklatur zu stellenden Anforderungen keineswegs, da sie Chromoxydhydratgrüne sind. (A. Eibner und O. Hue, Über Guignetgrüne. Farbenztg. **1910**. S. 2106.)

Chromphosphatgrüne.

Arnaudons Grün wird dargestellt, indem man 128 Teile Ammonphosphat und 149 Teile Kaliumbichromat mit Wasser zu einer Paste anrührt und auf 170—180° erhitzt; es tritt hiebei Reduktion ein. Die Temperatur darf 200° nicht übersteigen. Die erhaltene grüne Masse wird mit Wasser ausgelaugt. Man erhält so ein Grün, das an Schönheit dem Schweinfurtergrün nicht fernsteht. Es wird beim Erhitzen im Rohr nicht schwarz wie das Guignetgrün, sondern violettrot, beim Erkalten wieder grün. Diese Farbe ist wahrscheinlich ein basisches Chromphosphat. Ähnlich zusammengesetzt ist das

Schnitzers Grün, dessen Darstellung sich dadurch von der des obigen unterscheidet, daß man krystallisiertes Natriumphosphat anwendet.

Mathieu Plessys Grün wird hergestellt, indem man 1 kg Kaliumbichromat in 10 kg siedendem Wasser löst, 3 Liter Calciumphosphatlösung und ½ kg Zucker oder Stärkezucker als Reduktionsmittel zugibt und erwärmt.

Ultramaringrün ist das Zwischenprodukt der Fabrikation des blauen Ultramarins und Endprodukt des Rohbrennprozesses nach dem Sulfatverfahren. Es erreicht nicht die Tiefe und Brillanz des blauen Ultramarins und ist auch stumpfer als die Permanentgrüne, wird jedoch zur Verwendung im Kalkanstrich, Tapetendruck usw. hergestellt. Das Ultramaringrün variiert je nach Dauer des Brandes und der Temperatur von gelbgrün bis blaugrün sowie in der Tiefe des Tones. Es unterscheidet sich vom blauen Ultramarin u. a. durch den höheren Gehalt an Natrium. (S. R. Hoffmann, Ultramarin, S. 88.) Analyse s. u. Ultramarin.

c) Grüne Mischfarbstoffe aus Chromgelb und Pariserblau.

Die Chromgrüne.

Grüne Zinnober. Bronzegrüne, Milorigrüne, Ölgrüne.

Unter diesem Namen versteht man heutzutage ganz allgemein nicht mehr die grünen Grundfarben, welche Chromoxyd zur Basis haben, sondern obige Mischfarben. Während die jetzt mit dem Namen Zinkgrüne (Mischfarben) bezeichneten Farben hauptsächlich in Öl Anwendung finden, dienen die Chromgrüne vorzugsweise als Tapeten- und Steindruckfarben. In ersterer Verwendung nennt man sie Druckgrüne, in der Lithographie Seidengrüne [1]), auch Milorigrüne. Die richtige und in neuerer Zeit teilweise in Aufnahme gekommene Bezeichnung ist „Chromgelbgrüne“. Diese Farben werden für die gewerbliche Verwendung zur Herstellung billiger Sorten und der hellen Abtönungen mit wechselnden Mengen Spat versetzt. Je nach dem Mengenverhältnis von Chromgelb zum Pariserblau erhält man blau- bzw. gelbstichige Sorten. Erstere kommen unter Phantasienamen wie Ölgrün, Ahorngrün, Laubgrün, Moosgrün, Smaragdgrün usw. vor. letztere als Maigrün, Resedagrün u. a. Diese Farben werden entweder auf trockenem Wege durch Mischen auf Kollergängen oder zur Herstellung innigerer Mischung auf nassem Wege hergestellt, wobei das Pariserblau zuerst an den Schwerspat gebunden wird und dann als sog. Blauspat (Mineralblau) in Teig zur Anwendung kommt. Das Chromgelb wird für die helleren Sorten von Chromgrün als Chromgelb zitron verwendet. Die Chromgrüne sind wie ihre beiden Komponenten nicht kalk-

---

[1]) Diese enthalten Blanc fixe als Substrat, das stets frisch hergestellt wird.

echt und daher als Kalkfarben nicht verwendbar. Ihre Lichtechtheit ist durch den Gehalt an Chromgelb beschränkt [1]).

Zinkgrüne.

Hierunter versteht man heutzutage nicht mehr die Grundfarbe Kobaltgrün, sondern ausschließlich Gemenge von Zinkgelb und Pariserblau, also „Zinkgelbgrüne". Sie enthalten wie die Chromgrüne wechselnde Mengen von Schwerspat oder Blanc fixe und werden ebenfalls in den verschiedensten Nuancen hergestellt, die reiner, aber auch heller sind als die Chromgrüne. Die hellsten gelbstichigen Sorten heißen Papageiengrüne [2]). Bei der Verwendung der Zinkgrüne als Ölfarben kommt als Folge fehlerhafter Herstellung das Ausblauen vor, das, wie schon erwähnt, durch Übertreten des Pariserblau an die Oberfläche zustande kommt. Die Zinkgrüne sind ebensowenig kalkecht wie die Chromgrüne, dagegen weit lichtechter als diese.

Erkennung und Analyse. Chromgrüne und Zinkgrüne werden durch Kalilauge zerlegt. Ersteres unter Bildung von Chromrot und Eisenoxydhydrat, die sich im Niederschlage befinden, und von Bleioxydkali und Ferrocyankali, welche im Filtrate bleiben. Das Zinkgelb des Zinkgrüns wird von Kalilauge völlig gelöst, so daß hier der Niederschlag nur aus Spat und Eisenoxydhydrat besteht, und alles Zink mit Ferrocyankalium in Lösung sich befindet. Hellere Chromgrüne erkennt man an der rötlichen Farbe des Niederschlages, die vom Chromrot herrührt. Bei dunkleren Sorten kann die Unterscheidung schwer werden. In diesem Falle untersucht man das Filtrat mit Schwefelammon. Liefert es einen schwarzen Niederschlag, so war Chromgrün, wenn ein weißer erhalten wird, Zinkgrün vorhanden.

Der Gang der quantitativen Analyse von Chrom- und Zinkgrünen richtet sich nach dem zu bestimmenden Anteil.

Grüne Zinnober, Englischgrün, Mineralgrün. Diese Farben stehen den Chromgrünen nahe und werden gewöhnlich in der Weise hergestellt, daß durch Oxalsäure löslich gemachtes Pariserblau mit einer Lösung von Kaliumbichromat versetzt und hierauf Bleizuckerlösung zugegeben wird. Das Verfahren bezweckt innige Mischung der Farbkomponenten. Fällt man mit Barytsalzen, so erhält man den Zinkgrünen ähnliche Töne.

Nach G. Wendt stellt man einen grünen Zinnober ohne Gelb dar, indem man 1 Teil kalt gesättigter Blutlaugensalzlösung und 15 Teile Oxalsäure auf dem Wasserbade erwärmt, bis die zuerst dunkelblaue Trübung meergrün geworden ist, und diese Lösung in eine kalt gesättigte Lösung von 15 Teilen Eisensulfat gießt.

---

[1]) Mit Ultramarin und Kupferfarben hergestellte Chromgrüne gehören heutzutage zu den Seltenheiten.

[2]) Unter diesem Namen gehen auch Beisorten von Schweinfurtergrün (s. dieses).

Der Name grüne Zinnober wäre als falsche Substanzbezeichnung zu verlassen.

Zinkweißechtheit der Chromgrüne und Zinkgrüne. Nachdem sowohl die Pariserblaue als die Chromgelbe sich, wie erwähnt, gegenüber Zinkweiß als Wasserfarben im Sonnenlichte außerordentlich empfindlich erwiesen, und auch Zinkgelb unter gleichen Bedingungen nicht beständig ist, war zu erwarten, daß die Chromgrüne und Zinkgrüne die gleichen Mängel zeigen würden. Dies ist auch der Fall. 1 proz. Ausmischungen von Chromgrünen und Zinkgrünen mit Zinkweiß verblaßten innerhalb eines Monats beträchtlich und nahmen gleichzeitig starken Blaustich an. Es wird also der gelbe Komponent rascher zerstört als der blaue, und zwar deshalb, weil die Lichtreaktion des letzteren eine reversible ist.

d) Die grünen Kupferfarbstoffe.

1. Dem natürlichen Malachitgrün nachgeahmte Farbstoffe. Berggrün (falsche Substanzbezeichnung) wurde früher hergestellt, indem eine siedend heiße Lösung von Alaun und Kupfersulfat mit einer solchen von Natrium- oder Kaliumsulfat gefällt wurde (Mierzinski).

Das nach Gurth erhaltene Berggrün hat einen Zusatz von Schüttgelb. Verschnittsorten von Berggrün mit weißem Ton, Schwerspat usw. sind unter den Namen Alexandergrün, Glanz- und Napoleonsgrün bekannt.

Kalkgrün (Erdgrün). Mit diesem Namen bezeichnete man ursprünglich einen Farbstoff, der durch Fällen von Kupfervitriollösung mit Kreide oder Kalkmilch erhalten wurde. Es ist nicht haltbar.

Bremergrün ist das Zwischenprodukt der Darstellung von Bremerblau (s. dieses.)

Mit dem Namen Braunschweigergrün bezeichnete man ursprünglich eine im Jahre 1764 von den Gebr. Gravenhorst in Braunschweig erfundene geschätzte Ölfarbe, die aber im feuchten Kalk nicht steht. Es wurde u. a. durch Behandeln von Kupfervitriol mit Kochsalz und Fällen mit Kalkmilch erhalten und ist in diesem Falle ein basisches Kupferchlorid. Mit Soda gefällt hat es die Zusammensetzung $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$. Heutzutage ist der Name auf Gemische von Chromgelben mit Blau übergegangen [1]). Man bezeichnet damit aber auch das Bremerblau und ein arsenhaltiges Kupfergrün ohne Essigsäure bzw. auch eine Abart von Schweinfurtergrün.

Erlauergrün wird in ähnlicher Weise hergestellt wie das alte Braunschweigergrün, indem man ein Gemisch von Kupfervitriol und Kochsalz in Kalkmilch einträgt, den erhaltenen Niederschlag aussüßt und mit einer Lösung von neutralem Kaliumchromat versetzt. Es wird mit Wienerweiß oder Spat versetzt.

---

[1]) Diese Mischfarben werden auch mit den Namen Preußischgrün oder Viktoriagrün (s. dieses) bezeichnet.

Bolleys Grün ist ein durch Erhitzen auf Rotglut erhaltenes wasserfreies Kupferborat, das gut deckt und als Ölfarbe verwendet wurde. Jetzt wird es wenig gebraucht.

Genteles Grün, Zinnkupfergrün, wird erhalten, indem man entweder Kupfervitriollösung mit Zinnchlorür fällt und den anfangs weißen, später grün werdenden Niederschlag auswäscht und trocknet, oder indem man zinnsaures Natron anwendet und den zunächst orangegelben Niederschlag aussüßt, wodurch er nach und nach grün wird.

Elsners Grün ist eine Mischung von Zinnkupfergrün mit Gelbholzabsud.

2. Die Grünspane. Zu diesen Farben gehört der eigentliche Grünspan, (Verdit, Verdet, Verdigris), der schon von Plinius erwähnt wird und später besonders in Montpellier und Grenoble hergestellt wurde (französischer Grünspan). Er kommt in zwei Abarten vor: als neutraler blauer oder krystallisierter Grünspan in Trauben und als basischer Grünspan in Kugeln. Man stellte ihn früher durch Einwirkung von Weintrestern auf Kupfer her. Durch die eintretende Essiggärung bildet sich zunächst neutrales Kupferacetat. Jetzt wendet man Essig an, oder läßt Kalkacetat oder essigsaures Natron auf Kupfervitriol einwirken, oder löst Kupfercarbonat in Essig. Der krystallisierte Grünspan nähert sich der Formel $Cu(C_2H_3O_2)_2$, enthält aber auch basisches Acetat. Dem basischen grün gefärbten Grünspan wird die Zusammensetzung $Cu(C_2H_3O_2)_2\ 2\ Cu(OH)_2$ zugeschrieben. Man unterscheidet französischen, englischen und deutschen Grünspan. Er soll sich in Ammoniak völlig lösen bzw. nicht mehr als 2—3 % Rückstand liefern. Als Zusätze kommen Kreide, Gips und Spat vor. Grünspan ist Lasurfarbe, sehr unbeständig und wird nur mehr wenig verwendet.

Casselmanns Grün ist ein basischer Grünspan, der durch Mischen einer siedenden Lösung von essigsaurem Natron mit Kupfervitriol erhalten wird. Es ist nach dem Schweinfurtergrün die schönste Kupferfarbe von der Zusammensetzung: $CuSO_4 \,.\, 3\ Cu(OH)_2 + 4\ H_2O$.

Der sogen. sächsische Grünspan nähert sich in der Zusammensetzung dem Braunschweigergrün und entsteht durch Fällen eines Gemisches von Kupfervitriol und Kochsalz mit Kalkmilch. Er enthält Gips oder Wienerweiß. Seine Name ist demnach falsche Substanz bezeichnung.

3. Die Giftgrüne. Diese Farben bestehen entweder aus basisch arseniksaurem oder arsenikessigsaurem Kupfer ohne oder mit Zuschlägen. Zu ersteren gehört das Scheelegrün, das von C. W. Scheele in der 2. Hälfte des 18. Jahrhunderts in Schweden erfunden wurde. Es wurde ursprünglich hergestellt, indem Kupfervitriollösung mit einer Lösung von Arsenik in Soda versetzt und dann so lange Natronlauge zugegeben wurde, bis im Filtrat des entstehenden grünen Niederschlages Kupfer nicht mehr nachweisbar war. Dieses Grün variiert je nach der Menge der arsenigen Säure, die es enthält, von Zeisig- bis Dunkelgrün.

Schweinfurtergrün wurde im Jahre 1814 von F. W. Ruß und Wilhelm Sattler in Schweinfurt aus Grünspan und Arsenik dargestellt. Nach Leuchs ist das Mittisgrün, erfunden von Mittis in Wien, älter als das Schweinfurtergrün, im wesentlichen aber gleicher Zusammensetzung.

Beim Schweinfurtergrün erreicht die in der Nomenklatur der anorganischen Farben noch bestehende Verwirrung ihren Höhepunkt. Es existieren an 50 Namen für dieses je nach der älteren oder neueren Methode hergestellte Grün bzw. seine Verschnittsorten und Abarten. Es sind teils Herkunfts-, teils Phantasiebezeichnungen, welch letztere den Glauben erwecken sollen, daß es sich um nicht giftige Farben handle. Die älteren Namen für Schweinfurtergrün sind: Mitis-, Wiener-, Parisergrün, Grünspangrün [1]), Zwickauer-, Brixener-, Eislebener-, Leobschützer-, Würzburger-, Baseler-, Deckgrün. Vert Paul Veronese. Unter den beiden letzteren Namen kommt es als Künstlerfarbe vor. Hierzu kommen Namen wie: Kaisergrün, Neu-, Mineral-, Original-, Staub-, Patent-, Lackiergrün, welche teils Schweinfurtergrün selbst, teils wie Kaisergrün [2]) und Originalgrün Verschnittsorten oder Abarten (Kalkarsengrüne) bezeichnen. Außerdem kommt es noch unter folgenden Bezeichnungen vor: Pickel-, Kasseler-, Saalfelder, Braunschweiger-, Bremer-, Kirchberger-, Eisenacher-, Leipziger-, Münchener-, Königs-, Berg-, Kupfer-, Hoch-, Jasniger-, Patent-, Persisch-, Mal-, Jasmin-, Schwedisch-, Grundier-, Kurrers-, Mai-, Moos-, Papagei [3])-, Schober-, Schön-, Schweizer- und Smaragdgrün (Vert éméraude, Emerald Green).

Nach der neueren Methode wird das Schweinfurtergrün dargestellt, indem man zunächst eine heiße Auflösung von Arsenik in Soda mit der berechneten Menge Kupfervitriollösung zusammenbringt. Es entsteht schmutzig grünes arsenigsaures Kupfer. Nach einiger Zeit setzt man bei ca. 80° die nötige Menge Essigsäure unter Rühren hinzu und verdünnt mit Wasser, bis die Temperatur 20° erreicht ist. Nach etwa einer Stunde ist unter Kohlensäureentwicklung die Bildung des Grüns beendet. Die Schönheit der Nuance ist von der Art der Krystallbildung abhängig. Schweinfurtergrün ist die schönste anorganische grüne Farbe, die man kennt. Je mehr es Arsen enthält, desto heller ist es. Es ist ein Doppelsalz von arsenig- und essigsaurem Kupfer von der Formel: $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3\,(CuAs_2O_4)$.

Analyse. Reines Schweinfurtergrün löst sich ohne Rückstand in Ammoniak. Mit entwässerter Soda im Rohr erhitzt entwickelt es Kakodylgeruch.

Mineralische Beimengungen werden wie folgt nachgewiesen (s. auch Thomas B. Stillmann, Chem. News 1899, 251—261). Aufbrausen

---

[1]) Bezeichnung für ein nach der alten Methode aus Grünspan hergestelltes Schweinfurtergrün.

[2]) Darstellung s. Zerr und Rübencamp, S. 306.

[3]) Diese Farbe ist ein mit Chromgelb verschnittenes Schweinfurtergrün.

beim Lösen in Säure weist auf kohlensaures Kupferoxyd hin. Ein hierbei verbleibender unlöslicher Rückstand kann Ton, Schwerspat und Gips enthalten. Wird die salzsaure Lösung mit kohlensaurem Ammoniak im Überschuß versetzt, so kann ein entstehender Niederschlag Tonerde, Kalk und Magnesia enthalten. Zum Nachweis von Chromgelb (Bolley-Stahlschmidt, Handbuch der techn.-chem. Untersuchungen 1889. 352) löst man in Salzsäure (wobei oft schon ein weißer, durch viel Wasser verschwindender Niederschlag entsteht), verdünnt mit Wasser, setzt Schwefelsäure zu, filtriert vom schwefelsauren Bleioxyd ab, kocht das Filtrat unter Zusatz von Weingeist und versetzt alsdann mit kohlensaurem Ammoniak, wodurch Chromoxydhydrat gefällt wird.

Zur Bestimmung des Kupfergehaltes löst man das Schweinfurtergrün in Salzsäure, versetzt mit überschüssigem kohlensauren Ammoniak, filtriert vom etwa gebildeten Niederschlag (Tonerde, Kalk, Magnesia) ab und fällt im kochenden Filtrat das Kupferoxyd mit Natronlauge.

Beachtung verdient auch die mikroskopische Prüfung des Grüns. Zur Untersuchung verwendet man das Grün am besten, indem man es mit einem Tropfen Glycerin auf dem Objektträger, ohne zu reiben, mischt und ein Deckglas auflegt (Vergrößerung bei dunkleren Grünen etwa 200, bei helleren 400—500). Sehr leicht lassen sich durch mikroskopische Prüfung Schwerspat und Leichtspat (natürlich vorkommender, gemahlener Gips) erkennen. Das Vorkommen von Arsenik-Oktaedern (Fig. 47) zeigt an, daß man es mit einem (nach der Grünspan-Methode bereiteten) Grünspangrün zu tun hat (vgl. Zeitschr. f. angew. Chem. 1, 47; 1888).

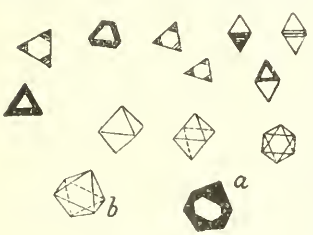


Fig. 47.

S. Avery und H. T. Beans (Journ. Americ. Chem. Soc. 23, 111; Chem. Zentralbl. 1901, I, 992) zeigen, daß die bisherigen Verfahren zur Bestimmung des löslichen Arsentrioxyds im Parisergrün, die wesentlich auf der Extraktion mit Wasser beruhen, unbrauchbar sind, und empfehlen folgende Arbeitsweise. Man erhitzt 1 g Parisergrün 5 Min. mit 25 ccm einer Natriumacetatlösung (12,5 g im Liter), kühlt ab, füllt auf 100 ccm auf und titriert einen aliquoten Teil mit Jodlösung.

J. K. Haywood (Journ. Americ. Chem. Soc. 25, 963; Chem. Zentralbl. 1903, II, 1256) schlägt eine Modifikation der Avery-Beansschen Methode zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an Arsentrioxyd vor. Jene gibt sehr gute Resultate, wenn Proben von reinem Parisergrün zur Untersuchung gelangen; ist aber viel freies As_2O_3 zugegen, so fallen die Resultate zu niedrig aus. Man verfährt deshalb folgendermaßen: 2 g des Durchschnittsmusters werden im Achatmörser gepulvert, 0,3—0,4 g davon in einem Becherglase mit 25 ccm Wasser und tropfen-

weise und unter beständigem Rühren mit konz. Salzsäure versetzt, bis aller Farbstoff in Lösung gegangen. Das freie As_2O_3 bleibt zurück, wird abfiltriert und gewaschen. Im Filtrat wird As_2O_3 nach den Angaben von Avery-Beans bestimmt. Filtrat, Rückstand und das zum Spülen des Trichters benutzte Wasser werden in das Becherglas gebracht, mit 5 g $NaHCO_3$ versetzt und gekocht, bis As_2O_3 vollkommen in Lösung gegangen ist (5—10 Min.). Die abgekühlte Lösung wird unter Zusatz eines Tropfens Methylorange angesäuert, dann mit $NaHCO_3$ wieder alkalisch gemacht und nach Zugabe von Stärkelösung mit Jodlösung titriert.

In solchen Fällen, d. h. wenn freies As_2O_3 vorhanden, empfiehlt S. Avery (Journ. Americ. Chem. Soc. 25, 1096; Chem. Zentralbl. **1903**, II, 1473) folgende Behandlung. Die Probe wird auf je 0,1 g mit 5 bis 10 ccm HCl (ca. ½ N.) gelinde erwärmt. Tritt nicht vollständige Lösung ein, so wird kalt gesättigte Natriumacetatlösung (ca. 3 g Salz auf 0,1 g der Probe) zugefügt und gekocht, bis alles As_2O_3 gelöst ist. Vor dem Zusatz des Acetats muß alles Kupfer in Lösung gegangen sein. Ist alles gelöst, so wird Alkalitartrat und festes Bicarbonat zugesetzt und die verdünnte Lösung wie üblich titriert.

Analysen von Parisergrün. Von L. L. van Slyke und W. H. Andrews (New York Agricultural Exp. Stat. Geneva N. Y. Bull. Nr. 222, 265; Chem. Zentralbl. **1903**, I, 895). 44 im Jahre 1902 untersuchte Handelsproben enthielten:

55,39—61,40,	im Mittel	57,10 %	As_2O_3
0,61— 1,35,	,, ,,	1,01 %	wasserlösliches As_2O_3,
27,03—30,79,	,, ,,	29,41 %	CuO,
50,63—57,60,	,, ,,	55,10 %	mit Kupfer verbundene As_2O_3.

Die Sodagrüne genannten Giftgrüne werden durch Neutralisieren der Arsenik, Essigsäure und gelöstes Schweinfurtergrün enthaltenden Mutterlaugen von der Darstellung derselben mit Soda erhalten. Nimmt man es mit Kalkmilch vor, so entstehen die Kalkarsengrüne (Zerr und Rübencamp).

Neuwiedergrün ist ein Gemenge von Schweinfurtergrün mit wechselnden Mengen von Gips, Schwerspat oder auch Blanc fixe. Es wird nach einem der alten Methode zur Darstellung des ersteren ähnlichen Verfahren hergestellt. Es findet sich nur selten noch im Handel.

Die arsenikhaltigen Giftgrüne sind für Verwendung in der Wandmalerei, im Tapetendruck usw. verboten. In der Kunstmalerei werden sie noch angewendet.

Verträglichkeit in Mischung. Es wurde schon erwähnt, daß Schweinfurtergrün mit Cadmiumgelb und -orange sowie mit Cadmiumrot sehr rasch Wechselzersetzung unter Bildung von Schwefelkupfer eingeht. Außerdem ist innerhalb eines Jahres teilweise Verfärbung von Mischungen mit Ultramarin, Saturnrot und Zinnober beobachtet worden.

IX. Braune Farbstoffe.

a) Natürliche.

Umbra, Umbrabraun (mineralische Umbra).

Beinamen: Sammetbraun, Kastanienbraun, Rehbraun, Saalfelder Erde, Türkische Erde, Jacaranthabraun, Kastanienbraun.

Die mineralischen Umbraarten sind durch Manganoxyde braun gefärbte Ocker mit wechselnden Gehalten an Ton. Sie sind also natürliche Misch-Substratfarben. Sie finden sich im Thüringischen bei Saalfeld, am Harz und Rhein, Bayern usw. Die schönsten Sorten kommen in Sizilien und Cypern vor. Im Laufe der Zeit wurde die Bezeichnung Umbra auch auf braune erdige Produkte übertragen, welche als Hauptbestandteil Braunkohle enthalten und daher in warmer Kalilauge größtenteils löslich sind. Hierher gehören die sogen. Kölner Umbra (Kölnische Erde), Kohlebraun, das Kasselerbraun usw. Da diese Farben verschiedene Mängel, wie Öllöslichkeit, Nachdunkeln und Ausbleichen im Lichte zeigen, so ist es notwendig, die Substanzbezeichnung Umbra auf die echten mineralischen Umbrasorten, welche keine organischen Bestandteile haben sollen, zu beschränken.

Erkennung und Analyse. Mineralische Umbra gibt beim Erhitzen im Rohr nur Wasser und keine brenzlichen Produkte ab und entwickelt beim Erwärmen mit Salzsäure Chlor. Da der Ton dieser Farben von dem Verhältnis der Gehalte an Eisen- und Manganverbindungen abhängig ist, so kommt hier häufig die Bestimmung des Mangangehaltes vor, die jodometrisch ausgeführt wird. Der übrige Gang der Analyse ist der einer Silikatanalyse einschließlich der Wasserbestimmung.

Durch Brennen erhält man die „gebrannte Umbra", welche tieferen und rötlicheren Stich hat als die natürliche. Die echten mineralischen Umbrasorten finden als Anstrich-, Tapeten-, Druck- und Künstlerfarben Anwendung. Die Rehbraune sind sehr helle Umbraarten mit geringem Mangangehalt oder werden durch Mischen von natürlicher oder gebrannter Umbra mit dunklen Ockern hergestellt. Sie nähern sich den Dunkelockern. Diese und auch die Umbren werden nicht selten künstlich aus Ockern unter Zusatz von Kohleschwarz hergestellt. Man erkennt diese Produkte an dem fehlenden Mangangehalte und dem Aufschwimmen der Kohle beim Schlämmen. Unter Bronzebraunen versteht man Mischungen aus ungebrannter Umbra mit Chromgelb, die mit Kasselerbraun, Chromorange, Schwarz, grünen Mineralfarben und Eisenoxydfarben nuanciert werden (Zerr und Rübencamp).

b) Künstliche.

Berlinerbraun entsteht durch Verkohlung des Pariserblau und ist ein Gemenge von Eisenoxyduloxyd, Eisenoxyd und Kohle. Es wird nur als Künlsterfarbe verwendet.

Florentinerbraun, auch van Dyckrot und Hachettebraun genannt, ist Ferrocyankupfer. Seine Haltbarkeit im Lichte ist nicht so groß wie die der unvermischten Pariserblaue. Über die Verträglichkeit sind hinreichende Erfahrungen noch nicht gesammelt.

X. Schwarze Farbstoffe.

Graphit.

Ofenschwärze, Pottlot, Reißblei.

Der Graphit findet sich ziemlich häufig in der Natur vor und ist Begleiter der Ur- und Übergangsgebirgsformationen. Er kommt hauptsächlich am Ural im südl. Sibirien, auf Ceylon, in England und Schottland, Schweden, Böhmen, Mähren und Bayern (Obernzell bei Passau) vor. Den teuersten Graphit liefert Ceylon mit 1—6 % Asche. Die weniger reinen Sorten haben 40—60% Aschengehalt, der meist aus eisenhaltigem Sand und Ton besteht. Man unterscheidet amorphen Graphit vom spez. Gewicht 1,8, der als Farbe verwendet wird, und blättrigen, der vermöge seiner Struktur hoher Temperatur besser widersteht und daher zur Schmelztiegelfabrikation verwendet wird. Dieser hat das spez. Gew. 2,1—2,5. In der Verwendung als Farbe ist der gemahlene Graphit von dunklerer Farbe als der geschlämmte. Dieser ist mehr silbergrau und wird beim Ausstreichen mit der Spatel glänzend, weil die einzelnen Blättchen dann in parallele Lage kommen und spiegeln. Man nennt ihn deshalb auch Silbergraphit. Als Farbe dient der Graphit fast nur zum Schwärzen von Ofenröhren. Zur Verwendung in der Bleistiftfabrikation dient der reinste amorphe Graphit, gemengt mit Ton.

Analyse. Nach Schwarz mischt man eine abgewogene Menge Graphit mit überschüssigem Bleioxyd, erhitzt das Gemenge in einem verschlossenen Tiegel bis zum Schmelzen des Einsatzes. Nach dem Erkalten bestimmt man das Gewicht des erhaltenen Bleiregulus und rechnet auf 34,5 Teile Blei 1 Teil Kohlenstoff als reinen Graphit. Die Methode ist sehr genau.

Nach Wittstein wird die Untersuchung des Graphits wie folgt ausgeführt. 1 g fein gepulverter Graphit wird bis zur schwachen Rotglut erhitzt und der Gewichtsverlust als Wasser in Rechnung gebracht. Die getrocknete Substanz wird alsdann mit 3 g eines Gemenges von gleichen Äquivalenten kohlensauren Natrons und kohlensauren Kalis innig verrieben und das Ganze in einen Tiegel geschüttet. Hierauf legt man auf die Oberfläche der Mischung 1 g Kalihydrat (oder Natronhydrat) und erhitzt langsam bis zum Glühen. Die Masse kommt dabei ins Schmelzen, bläht sich auf und bildet oben eine Kruste, welche von Zeit zu Zeit mit einem starken Platindrahte hinuntergestoßen werden muß. Nach halbstündigem Schmelzen läßt man erkalten, weicht die Masse mit Wasser auf, erwärmt den Brei 1/4 Stunde lang fast bis zum Kochen, filtriert, wäscht gut aus und stellt die gesamte Flüssigkeit beiseite. Der mit Wasser ausgelaugte Filterinhalt wird getrocknet, in ein Kölbchen

getan, die Filterasche hinzugefügt und etwa 3 g Salzsäure von 1,18 spez. Gew. eingegossen. Nach einigen Minuten bemerkt man eine schwache Gelatinierung des Kolbeninhaltes, herrührend von der Zersetzung des noch gegenwärtigen kleinen Rückstandes von Alkalisilikat. Fügt man noch ein wenig mehr Salzsäure hinzu, so verschwindet die Gallerte wieder, und die Kieselsäure bleibt dann gelöst. Nach etwa einstündiger Digestion verdünnt man mit Wasser, filtriert, wäscht aus und hat jetzt den reinen Kohlenstoff am Filter, welcher nach dem Trocknen und schwachen Glühen gewogen wird. Das saure Filtrat vereinigt man mit dem oben erhaltenen alkalischen, setzt noch Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion hinzu, verdampft zur Trockne und bestimmt Kieselsäure, Tonerde, Eisenoxyd in bekannter Weise.

Vgl. auch das Buch von Donath: Der Graphit. Wien 1904.

Anhang.

Bronzefarben [1]).

Man versteht hierunter pulverförmige, aus Metallegierungen oder Metallkompositionen wie Musivgold (Schwefelzinn) bestehende Pulver von metallähnlichem Glanze, welche zum Überzug von Metall- oder anderen Gegenständen dienen, um ihnen ein halbmattes metallglänzendes Aussehen zu geben. Musivgold, oder geschabtes Zinn waren zu diesem Zwecke schon im Altertum verwendet. Die eigentliche Bronzefarbenfabrikation ist jedoch neueren Datums. Der erste, welcher ein solches Metallpulver herstellte, war Andreas Huber, der in Nürnberg um 1750 begann, die Abfälle der Blattmetallfabrikation oder Schaumgoldschlägerei, die sogen. Schabine oder Schawine in Pulverform in gedachter Weise zu verwenden. Seither ist diese Art der Fabrikation eine Spezialität der Städte Fürth und Nürnberg geblieben. Die Bronzen fanden inzwischen Anwendung in den graphischen Gewerben, der Tapeten- und Papierindustrie und in verschiedenen anderen Gewerben. Es wird dort heutzutage noch fast allgemein nach einem von J. Brandeis im Jahre 1850 erfundenen Verfahren gearbeitet. In Fürth, Nürnberg und Umgebung sind zurzeit ca. 50 Bronzewerke tätig. Darunter gibt es mehrere, die wöchentlich 1000 Kilo fertiger Bronze liefern. Die Fabrikation findet in der Weise statt, daß das in Blattform ausgeschlagene Metall in besonderen Maschinen fein gestampft, in anderen nach der Feinheit sortiert und zuletzt poliert wird. Das polierte Pulver wird hierauf mit Gummilösung angeteigt, durch Walzen von Granit getrieben und stehen gelassen. Es setzt sich dann aus der Gummilösung in Schichten nach der Korngröße ab, welche nach Entfernung des Wassers abgehoben, mit Wasser gewaschen und in besonders konstruierten Apparaten getrocknet und

[1]) Vgl. C. Hebing, Vergoldung und Bronzierung; Gg. Buchner, Die Metallfärbung, S. 194; L. E. Andrés: Blattmetalle, Bronzen und Metallpulver. Wien.

hierauf gefärbt werden. Die gröberen Pulver nennt man Brokate. Die verwendeten Rohmateriailen sind Kupfer, Zink und Zinn, aus deren Legierungen die Bronzen hergestellt werden. Für weiße Bronze dient Aluminium. Die Bronzen zeigen nicht nur die Farbe der betr. Legierungen, sondern auch verschiedene Töne von Orange, Rot, Violett bis Grünlich. Diese werden fast ausschließlich durch Erhitzen der Bronzen in Öl, Wachs, Paraffin. Talg usw. als Anlauffarben hergestellt. Durch einfache Legierung erhält man nach Hebing die Töne: Reichgold, Bleichgold, Reichbleichgold, Grüngold, Reichgrüngold, Rotgold und Kupfer. Durch Anlauf die Nuancen: Hochgelb, Orange, Zitron, Feuerfarbe, Carmin, Carmoisin, Braun, Rosa, Lila, Violett, Blau, Blaugrün und Grün. Für sogen. schwarze Bronze kommt Antimon in Verwendung. Einige bayerische Bronzen hatten folgende Kupfergehalte: Kupferrot: 98,92 %; Violett 98,82; Orange 95,30; Speisgelb 82,34; Hochgelb 81,55 %. Ihre Untersuchung wird wie die einer zinkhaltigen Kupferlegierung ausgeführt. Über Färbung von Bronzen durch Beizen mittels Teerfarben s. Gg. Buchner, Metallfärbung, S. 300. Neben den echten Bronzen kommen Surrogate in Verwendung, deren ältestes das Musivgold, Schwefelzinn, ist. Man verwendet es namentlich da, wo echte Bronzen durch Säuredämpfe oder Schwefelwasserstoff leiden würden.

Als Surrogat für Bronze dient auch die Wolframbronze oder Safranbronze, wolframsaures Wolframoxydnatron. Es besitzt prachtvoll goldgelbe Farbe. Das entsprechende Kalisalz hat violette Farbe und ist im Sonnenlichte kupferglänzend. Das Lithiumsalz ist stahlblau. Diese Surrogate decken jedoch meist nicht so gut wie echte Bronzefarben, weil sie deren charakteristische zum intensiven Reflektieren der farbigen Lichtstrahlen nötige Spaltbarkeit in den Lamellen nicht besitzen. (A. W. Hofmann in seinen Reports of the Jurces, London **1863**, 83.)

Organische Farbstoffe.

Von

Prof. Dr. R. Gnehm in Zürich.

I. Künstliche organische Farbstoffe.

Erste Abteilung.

Die in der Teerfarbenfabrikation zur Verwendung kommenden Rohprodukte und Halbfabrikate.

A. Rohprodukte aus dem Steinkohlenteer und verwandte Erzeugnisse.

Die Grundlage für die Fabrikation der Teerfarben bildet der in der Leuchtgas-, Koks-, Roheisen-, Generatorgas- und Wassergasindustrie erzeugte Steinkohlenteer („Gasteer", „Zechenteer", „Hochofenteer", „Generatorteer")[1]. Die Verarbeitung dieses Produktes geschieht in besonderen Fabriken, den Teerdestillerien, durch eine vorläufige Zerlegung in seine Hauptbestandteile, deren weitere Behandlung anderen Fabriken (Anilinfabriken usw.) oder den Farbenfabriken selbst obliegt.

1. Benzol [C_6H_6][2].

Das Benzol, ein für die Farbenindustrie sehr wichtiger Körper, bildet in reinem Zustande eine farblose, bei 80,4° siedende Flüssigkeit von 0,899 spez. Gew. bei 0°, von 0,8759 bei 22° (W. Herz, Ber. 37, 2669; 1898). In der Kälte erstarrt es zu einer bei + 5,4° schmelzenden Krystallmasse. Benzol löst sich, wenn auch wenig, in Wasser, und umgekehrt vermag auch Benzol etwas Wasser aufzulösen. Beim Mischen von Wasser mit der entsprechenden Menge Benzol findet keine Volumenänderung statt. Das spez. Gewicht des Gemenges ist 0,9979 (bei 22°); das Quantum des aufgenommenen Benzols beträgt 0,082 Volumina auf

[1] Vgl. Bd. III, S. 375.
[2] Vgl. Bd. III, S. 407.

100 Volumina Wasser. Wird dagegen Benzol mit Wasser gemischt, so bemerkt man eine Kontraktion: 1000 ccm Benzol und 2,11 ccm Wasser geben 1001,35 ccm. Die Menge des aufgenommenen Wassers beträgt 0,211 Volumina auf 100 Volumina Benzol. Das spez. Gewicht des Gemenges ist 0,8768 (bei 22°).

Unter der Bezeichnung „Benzol" benutzt man in der Technik Erzeugnisse von verschiedener Beschaffenheit. Für die Zwecke der Farbenindustrie kommen vorzugsweise folgende Handelssorten in Betracht.

Fast chemisch reines Benzol („reines Benzol", „Benzol für Blau"), wie es zur Darstellung von Resorcin, von reinem Nitrobenzol u. a. m. zur Anwendung gelangt; es destilliert innerhalb eines Grades, erstarrt beim Abkühlen zu einer weißen, krystallinischen Masse und soll weder Schwefelkohlenstoff noch unnitrierbare Kohlenwasserstoffe enthalten.

90 proz. Benzol und 50 proz. Benzol sind Mischungen von Benzol mit höheren Homologen von solcher Zusammensetzung, daß bei der Destillation 90 resp. 50 Volumprozente bis 100° übergehen; beim Abdestillieren des Restes soll die Temperatur nicht über 120° steigen.

Man spricht überdies von „leichtem" und „schwerem" Benzol.

Die im Handel vorkommenden Rohbenzole sind vorzugsweise das 50proz. und das 90proz., die bei der Destillation ungefähr folgendes Verhalten zeigen. Von 100 Teilen destillieren:

Volumprozente

	50proz. Benzol	90proz. Benzol
bis 85° C	0	20
- 90° -	5	52
- 95° -	25	12
- 100° -	20	6
- 105° -	14	5
- 115° -	17	3
- 120° -	13	0
Summa	94	98

Selbstverständlich drücken diese Zahlen keineswegs den wirklichen Gehalt an Benzol aus. Neben Benzol enthalten die Rohbenzole Toluol, Xylol und wohl auch höhere aromatische Kohlenwasserstoffe; sie wurden früher direkt für die Darstellung der Anilinöle benutzt. Man stellte aus 50proz. Benzol das Rotanilin, aus 90proz. das Blauanilin dar. Heutzutage sind die Anforderungen, die an die Aniline gestellt werden, erheblich gestiegen, und die Benzole werden deshalb vor ihrer Weiterverarbeitung einer sehr sorgfältigen fraktionierten Destillation unterworfen.

Von dem Benzol, das zur Fabrikation von Blauöl dient, verlangt man, daß es ganz konstant innerhalb eines Thermometergrades über-

destilliere und beim Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure diese kaum merklich färbe.

Für die Darstellung von Rotanilin wird zurzeit wohl kaum noch das rohe Gemenge von Benzol und Toluol verarbeitet: man stellt gewöhnlich aus den getrennten Produkten Anilin und Toluidin dar und mischt diese in dem passenden Verhältnisse. Im rohen Benzol kommen als stete Begleiter das Thiophen mit seinen höheren Homologen vor.

Im Benzolvorlauf (den unter 80° siedenden Produkten) finden sich Schwefelkohlenstoff, Cyanmethyl, Aceton und andere Ketone, außerdem aber Kohlenwasserstoffe der Fettreihe (Paraffine).

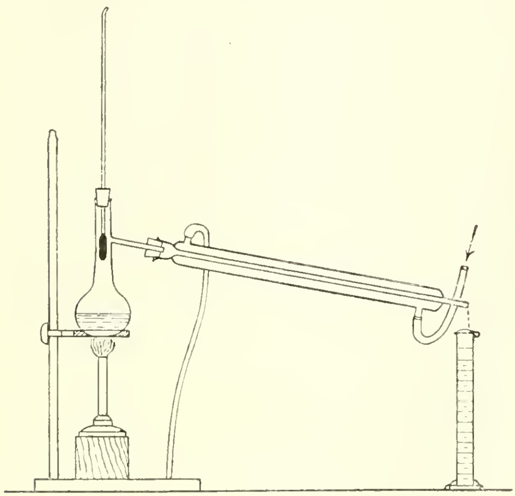


Fig. 48.

Über den Nachweis und die Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs, des Thiophens und von Paraffinkohlenwasserstoffen im Handelsbenzol vgl. Bd. III, S. 415 u. ff.

Für die fraktionierte Destillation benutzt man einen Destillierkolben [1]), der mit einem Kühler (oder einem einfachen Glasrohr) verbunden und mit einem Thermometer versehen ist, dessen Kugel sich gerade unterhalb des seitlichen Ansatzrohres befinden muß, wie es obenstehende Figur 48 zeigt. 100 ccm Benzol werden langsam erhitzt. Die Temperatur, bei welcher der erste Tropfen übergeht, wird abgelesen und die weitere Destillation so geleitet, daß stets nur einzelne Tropfen übergehen. Von 5 zu 5° liest man die überdestillierte Menge ab.

Die Anwesenheit von Toluol in Benzol läßt sich erkennen, wenn man das fragliche Produkt nitriert und das entstandene Nitroprodukt mit Ätznatron prüft. (Siehe S. 603; P. N. Raikow u. E. Ürkewitsch, Chem.-Ztg. 30, 295; 1906; Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 964; 1907; Bd. III, 423.)

2. Toluol [C_7H_8].

Das reine Toluol bildet eine farblose, bei 110,3° siedende Flüssigkeit von 0,882 spez. Gewicht bei 0°, von 0,872 bei 15°. Es erstarrt in

[1]) S. auch Bd. III, S. 411.

der Kälte nicht (Unterschied von Benzol) und löst sich beim Schütteln mit konz. Schwefelsäure und Erwärmen vollständig. In der Farbentechnik dient es zur Darstellung der Nitrotoluole, der Toluidine, der Toluolsulfonsäuren, des Benzylchlorids, Benzalchlorids und Benzotrichlorids, somit auch indirekt des Benzaldehyds und der Benzoesäure.

Für seine Untersuchung ist die Siedepunktsbestimmung und die fraktionierte Destillation (s. Benzol) maßgebend. Reines Handelstoluol muß innerhalb eines Grades überdestillieren.

3. Xylol [$C_8 H_{10}$].

Es existieren drei isomere Xylole:

I. Orthoxylol. Farblose, bei 142° siedende Flüssigkeit, liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure bei 102° schmelzende o-Toluylsäure und wird durch Chromsäure vollständig verbrannt.

II. Metaxylol. Bei 139° siedende Flüssigkeit, wird durch verdünnte Salpetersäure nicht angegriffen, durch Chromsäure zu Isophtalsäure oxydiert.

III. Paraxylol. Farblose, bei 15° schmelzende Krystalle. Siedepunkt 138°. Verdünnte Salpetersäure oxydiert es zu p-Toluylsäure (Schmelzpunkt 178°), Chromsäure zu Terephtalsäure.

Das aus dem Steinkohlenteer durch fraktionierte Destillation abgeschiedene Xylol ist ein Gemenge der drei Isomeren. Das Metaxylol ist jedoch stets in überwiegender Quantität vorhanden. Es macht von den meisten Xylolen nahezu 75 Prozent aus, während von Paraxylol einige 20, von Orthoxylol meist nur einige Prozente darin enthalten sind.

Über die Trennung der drei Xylole voneinander vgl. Bd. III, S. 414.

Das Xylol dient zur Darstellung der Xylidine. Bei seiner Untersuchung hat man sich an die oben angegebenen Siedepunkte zu halten. Handelsxylol destilliert innerhalb 2°.

4. Naphtalin [$C_{10} H_8$].

Das Naphtalin bildet in reinem Zustande große weiße Krystallblätter von eigentümlich unangenehmem Geruch und 1,158 spez. Gew. bei 18° C. Es schmilzt bei 80,06° und siedet bei 218°, sublimiert jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroleumäther, leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol.

Das Naphtalin dient in der Farbentechnik zur Darstellung von Mono- und Dinitronaphtalin, der Naphtylamine, der Naphtole, Dioxynaphtaline, Nitro- und Amidonaphtole und der Phtalsäure.

Das in den Handel kommende Naphtalin ist fast chemisch rein. Es soll völlig weiß und ohne Rückstand flüchtig sein, den richtigen Schmelzpunkt zeigen und nahezu vollständig innerhalb eines Thermometergrades destillieren. Durch Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure darf es nur wenig gefärbt werden. Ausführlicheres Bd. III, S. 424.

5. Anthracen [$C_{14} H_{10}$].

Das Anthracen bildet im ganz reinen Zustande farblose Tafeln mit schön blauer Fluoreszenz. Es schmilzt bei 216,55° und siedet bei 351°, ist unlöslich in Wasser, schwierig löslich in Alkohol, Äther, Petroleumäther und kaltem Benzol, leicht dagegen in siedendem Benzol und Eisessig. Mit Pikrinsäure bildet es eine aus Benzol in roten Nadeln krystallisierende, bei 170° schmelzende Verbindung. Wird es in Benzollösung längere Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt, so verwandelt es sich in das in Benzol fast unlösliche, bei 244° schmelzende polymere Paranthracen. Durch oxydierende Agenzien wird das Anthracen in Anthrachinon übergeführt.

Das Anthracen bildet als Ausgangsmaterial für die Fabrikation des künstlichen Alizarins und anderer Farbstoffe eines der wichtigsten der in der Teerfarbenindustrie zur Verwendung kommenden Rohmaterialien. Die Reinheit des in den Handel kommenden Produktes ist sehr verschieden. Seine Analyse ist ausführlich beschrieben Bd. III, S. 426.

Von qualitativen Untersuchungen ist die Prüfung auf das für die Alizarinfabrikation sehr nachteilige Carbazol zu erwähnen. Dessen Gegenwart verrät sich durch die grüne Färbung, die das fragliche Produkt beim Auflösen in salpetersäurehaltiger Schwefelsäure zeigt.

6. Nitrobenzol [$C_6 H_5 NO_2$].

Das in der Teerfarbenindustrie benützte Nitrobenzol ist nicht immer ein einheitliches Produkt. Man macht gewöhnlich den Unterschied von leichtem und schwerem Nitrobenzol[1]) und bezeichnet mit ersterem Namen ein nahezu reines Nitrobenzol, mit letzterem ein Gemenge von Nitrobenzol mit Nitrotoluol und höheren Homologen. Das leichte Nitrobenzol wird aus einem fast reinen Benzol dargestellt und dient zur Fabrikation des Blauanilins, des Benzidins, der Metanilsäure und der Nigrosine.

Reines Nitrobenzol bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von bittermandelölartigem Geruch. Es besitzt ein spez. Gewicht von 1,209 bei 15° und einen Siedepunkt von 206 bis 207°. In der Kälte erstarrt es zu einer bei + 3° schmelzenden Krystallmasse. In Wasser ist es so gut wie unlöslich; mit starkem Alkohol, Äther und Benzol ist es in jedem Verhältnis mischbar. Durch die meisten reduzierenden Agenzien, wie Zinn und Salzsäure, Eisen und Essigsäure usw., wird es in Anilin, durch Alkalilauge und Zinkstaub in Azobenzol übergeführt. Bei vorsichtiger Reduktion mit Zinkstaub und Wasser oder Natriumamalgam entsteht Phenylhydroxylamin.

---

[1]) Es bezieht sich dieser Ausdruck auf den Siedepunkt und nicht auf das spez. Gewicht.

Für die Beurteilung der Handelsware ist hauptsächlich der Siedepunkt maßgebend. Bei der Destillation des Produktes muß man sich vor Überhitzung der Kolbenwände hüten, da sonst zuweilen Explosionen erfolgen.

Einige Proben von leichtem Nitrobenzol zeigten folgende spez. Gewichte und Siedepunktsverhältnisse:

Spez. Gew. bei 15°	I. 1,209	II. 1,2084	III. 1,2076
Von 100 Tl. destillierten bis 204°	2	12	—
- 206°	86,2	82	80
- 208°	6,8	3,5	15
Summa	95	97,5	95

Nitrobenzol, das zur Fabrikation der Blauöle bestimmt ist, soll fast vollständig innerhalb eines Thermometergrades überdestillieren.

Das schwere Nitrobenzol enthält neben Nitrobenzol o- und p-Nitrotoluol öfters auch noch höhere Homologe. Die quantitative Zusammensetzung richtet sich nach dem Zweck, zu dem es verwandt werden soll. Im allgemeinen hat es ein spez. Gewicht von 1,18 und siedet innerhalb der Grenzen von 220 bis 240°.

Ein Verfahren zur Erkennung und Bestimmung von Nitrotoluol in Nitrobenzol gründen P. N. Raikow u. E. Ürkewitsch (Chem.-Ztg. 30, 295; 1906; Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 964; 1907) auf deren Verhalten zu Ätznatron. Nitrobenzol und Nitrotoluol geben mit pulversiertem festen Ätzkali braune Färbungen; mit pulverisiertem Ätznatron gibt dagegen in der Kälte nur Nitrotoluol eine gelbbraune Färbung. Durch diese Reaktion läßt sich die Anwesenheit von Nitrotoluol in Nitrobenzol leicht feststellen. Die Reaktion gewinnt an Empfindlichkeit, wenn man Gasolin als Verdünnungsmittel benützt. 0,0025 mg Nitrotoluol in 1 ccm Gasolinlösung sind noch erkennbar. Die Menge des Nitrotoluols läßt sich annähernd quantitativ ermitteln, wenn man die entstehende gelbbraune Färbung mit derjenigen vergleicht, die Natronhydrat in einem Gemisch aus Gasolin und Nitrobenzol mit bekannten Mengen Nitrotoluol hervorruft.

7. Nitrotoluol [$C_7H_7NO_2$].

Von den drei isomeren Nitrotoluolen kommen für die Technik nur zwei in Betracht, nämlich:

1. Orthonitrotoluol. Gelbliche, bei 218—219° siedende Flüssigkeit; spez. Gewicht 1,168.

2. Paranitrotoluol. Farblose, bei 54° schmelzende Krystalle. Siedepunkt 236°.

Beide Isomere bilden sich beim Nitrieren des Toluols; durch Einhalten gewisser Kunstgriffe gelingt es, überwiegend die eine oder andere Verbindung zu erhalten. Die Metaverbindung entsteht nur in verschwindend kleiner Menge und ist für die Technik bedeutungslos.

Ortho- und Paranitrotoluol kommen gegenwärtig im Zustande ziemlicher Reinheit in den Handel. Für ersteres ist der Siedepunkt, für letzteres der Schmelzpunkt maßgebend.

Eine titrimetrische Bestimmung von p-Nitrotoluol in rohem Nitrotoluol gibt B. Glasmann an (Chem.-Ztg. 28, 187; 1904 und Ber. 36, 4260; 1903). Das Nitrotoluol wird zu Toluidin reduziert, das p-Toluidin mit 5proz. ätherischer Oxalsäurelösung gefällt, der Niederschlag gewaschen, mit warmem Wasser übergossen und mit Ätznatron titriert. (Ist eine Modifikation der Rosenstiehlschen Methode für Bestimmung von Paratoluidin neben Orthotoluidin, S. 619.)

Geringe Mengen von p-Nitrotoluol in o-Nitrotoluol kann man nachweisen, indem man mittels Eisen und Salzsäure zu Toluidin reduziert und dann nach den Angaben von A. F. Hollemann (s. S. 619) acetyliert.

Orthonitrotoluol dient zur Darstellung des Orthotoluidins und des Tolidins, die Paraverbindung zur Darstellung des p-Toluidins und einiger Farbstoffe.

8. Nitronaphtalin [$C_{10} H_7 NO_2$].

Das α-Nitronaphtalin dient zur Darstellung des α-Naphtylamins. Es bildet im reinen Zustande gelbe, in Alkohol und Äther leicht lösliche, in Wasser unlösliche Prismen vom Schmelzpunkt 61°. Es siedet bei 394°. Für das technische Produkt ist der Schmelzpunkt maßgebend.

9. Dinitrobenzol [$C_6 H_4 (NO_2)_2$].

Nur die Meta-Modifikation des Dinitrobenzols findet technische Verwendung. Sie dient fast ausschließlich zur Herstellung des Phenylendiamins, des Zwischenprodukts für die Darstellung des Chrysoidins und des Phenylenbrauns und anderer Farbstoffe (z. B. von Akridinderivaten).

Im reinen Zustande bildet das Metadinitrobenzol lange fast farblose bei 90° schmelzende Nadeln. Es löst sich leicht in Alkohol und Äther, nicht in Wasser.

Das technische Produkt stellt gewöhnlich mehr oder weniger reine gelblich gefärbte Krystallkuchen dar. Es darf nicht stark mit Mononitrobenzol verunreinigt sein, das sich leicht durch den Geruch und durch den niedrigeren Schmelzpunkt des Produktes verrät, und soll neutral und in Alkohol klar löslich sein.

Ein häufig vorkommender Gehalt von mechanisch anhaftender Salpetersäure ist zu berücksichtigen. Zur Untersuchung bestimmt man den Schmelz- und den Erstarrungspunkt.

Das Dinitrobenzol wird durch Behandlung von Nitrobenzol mit Salpeterschwefelsäure bei erhöhter Temperatur dargestellt.

10. Dinitrotoluol [$C_7 H_6 (NO_2)_2$].

Das durch energische Behandlung des Toluols mit Salpeterschwefelsäure dargestellte Dinitrotoluol besteht hauptsächlich aus der unsym-

metrischen Metaverbindung ($CH_3 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$, Schmelzpunkt 70,5°). Es findet zur Darstellung des Toluylendiamins Verwendung, das in ähnlicher Weise wie das Phenylendiamin zur Erzeugung gelber und brauner Farbstoffe benutzt wird. Es kommt in Form von gelb gefärbten Kuchen in den Handel, die nicht ölig und möglichst frei von Mononitrotoluol sein sollen.

11. Anilinöl.

Die unter der Bezeichnung „Anilinöl" im Handel vorkommenden Erzeugnisse sind je nach dem Zweck, dem sie dienen sollen, von verschiedener Zusammensetzung. Neben dem Anilin kommen die isomeren Toluidine sowie die Xylidine in den Handelsprodukten vor. Es ist von großer Wichtigkeit, die einzelnen Bestandteile qualitativ und quantitativ zu kennen.

a) Anilin [$C_6H_5NH_2$].

Das reine Anilin bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch, die sich an der Luft allmählich braun färbt. Es erstarrt in der Kälte zu einer blättrigen, bei — 8° schmelzenden Krystallmasse, besitzt ein spez. Gewicht von 1,036 bei 0°, von 1,0267 bei 15°, von 1,0158 bei 22° und siedet bei 184°[1]). Das Anilin mischt sich mit Alkohol und Äther.

Schüttelt man Anilin mit Wasser, so löst letzteres etwas davon auf. Andererseits wird aber auch das Anilin dadurch wasserhaltig. Dieser Umstand ist von Wichtigkeit, weil das Anilin mit Wasserdämpfen destilliert und von den Destillationswässern abgeschieden wird. Die gegenseitigen Löslichkeitsverhältnisse von Anilin und Wasser hat Alexejeff festgestellt. Die nachstehende Tabelle gibt hierüber Aufschluß.

Temperatur	100 Teile Wasser lösen Anilin	Temperatur	100 Teile Anilin lösen Wasser
16°	3,1	8°	4,6
56°	3,5	25°	4,98
82°	5,1	39°	5,43
		68°	6,04

Mischt man Wasser mit der entsprechenden Menge Anilin (bei 22°), so findet nach W. Herz (Ber. 37, 2669; 1898) keine Volumveränderung statt; die Menge des gelösten Anilins beträgt 3,481 Volumina auf 100 Volumina Wasser, und das spez. Gewicht der Lösung ist 0,9986. Beim

[1]) Dieser Siedepunkt bezieht sich auf den mittleren Barometerstand von 760 mm und ein ganz im Dampf befindliches Thermometer. Unter den gewöhnlichen Bedingungen der Siedepunktsbestimmung wird man je nach dem Barometerstand 181—183° beobachten.

Mischen von Anilin und Wasser findet dagegen eine Kontraktion statt: 1000 ccm Anilin und 52,22 ccm Wasser ergaben 1049,55 ccm[1]).

Die Lösung des Anilins ist ohne Wirkung auf gerötetes Lackmuspapier. Gleichwohl ist das Anilin eine gut charakterisierte Base, die sich mit einem Molekül einer einbasischen Säure zu gut krystallisierbaren Salzen verbindet. Diese zeigen sämtlich saure Reaktion, selbst wenn sie einen Überschuß der Base enthalten. Man kann deshalb in den Salzen den Säuregehalt alkalimetrisch titrieren. (Vgl. Lunge, Dinglers Journ. 251, 40; 1884 und Chem. Ind. 1893, 490.)

Zur Erkennung von freiem Anilin bei Gegenwart eines Anilinsalzes kann das Verhalten des ersteren zu Kupfersulfat dienen. Eine völlig säurefreie Kupfersulfatlösung wird durch freies Anilin grünlich-braun gefärbt, während Anilinsalze diese Erscheinung nicht zeigen. Es bietet diese Reaktion, die ziemlich empfindlich ist, ein einfaches Mittel, um Anilin mit einer Säure genau zu neutralisieren.

Das Verhalten des freien Anilins zu gewissen Azofarbstoffen, namentlich zum Kongorot (siehe unten und Bd. I, S. 98, 102) kann ebenfalls zu seiner Erkennung sowie zu einer acidimetrischen Bestimmung dienen. Das Kongorot wird durch Säuren blau gefärbt, freies Anilin stellt die rote Farbe wieder her; man kann letzteres daher unter Benutzung jenes Farbstoffes als Indikator mit Normalsäure titrieren. Der Titer ist am besten auf reines Anilin zu stellen. Gleichzeitig vorhandenes Ammoniak oder andere freie Alkalien können in einer besonderen Probe mittels Lackmus titriert und in Abrechnung gebracht werden.

Die Resultate, die nach dieser Methode erhalten werden, sind wenig genau; sicherer ist es immer, das Anilin mit Natriumnitrit zu titrieren (siehe unten bei Natriumnitrit).

Von den Salzen des Anilins zeichnet sich das Sulfat durch Schwerlöslichkeit aus, während das Chlorhydrat in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Das Anilin zeigt folgende Reaktionen:

Eine wäßrige (nicht saure) Anilinlösung wird durch unterchlorigsaure Salze violett gefärbt (Runges Reaktion), was auf der Entstehung des blauen Indophenols beruht (Raschig, Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 2071; 1907).

Eine Lösung von Anilin in konzentrierter Schwefelsäure nimmt durch ein Körnchen Kaliumbichromat zuerst eine rote, dann eine blaue Färbung an (Beissenhirzsche Reaktion).

Kaliumbichromat erzeugt in einer sauren Anilinsulfatlösung einen dunkelgrünen Niederschlag, der auf weiteren Zusatz des Reagens violettschwarz wird. Beim Erhitzen destilliert bei 127° schmelzendes Chinon über.

Mit Eisessig erhitzt, wird das Anilin in Acetanilid (F. P. 112°) übergeführt.

---

[1]) Die Versuche werden folgendermaßen angestellt. Zu 1000 ccm des in einer langhalsigen Flasche befindlichen Lösungsmittels läßt man von einer gewogenen Menge der zu lösenden Flüssigkeit durch einen Hahn soviel hinzufließen, daß ein sicherer Überschuß vorhanden ist.

Der Wert dieser Reaktionen ist übrigens zweifelhaft, wenn es gilt, das Anilin in einem Gemisch von verschiedenen Basen nachzuweisen.

Über den Nachweis des Anilins macht J. Peset (Zeitschr. f. analyt. Chem. 48, 37; 1909; Chem.-Ztg. 33, Rep. 169; 1909) folgende Angaben. Versetzt man zwei Tropfen Anilin mit 0,5 ccm. Salpetersäure von 1,4 spez. Gew., so färbt sich die Flüssigkeit zunächst stark blau, geht jedoch nach 5—10 Sekunden unter lebhafter Gasentwicklung in gelblichrot über. Das entweichende Gas riecht stets nach Benzaldehyd und bald darauf stark nach Phenol. Wird das Gas durch einige Kubikzentimeter Wasser geleitet, so läßt sich in letzterem mittels der Berlinerblaureaktion Blausäure nachweisen. Die erhaltene gelbrote Flüssigkeit gibt auf Zusatz von Wasser einen Niederschlag, der in Amylalkohol mit roter Farbe löslich ist. Wird zur gelbroten Lösung Ammoniak oder Kali- bzw. Natronlauge hinzugefügt, so entsteht eine charakteristische kaffeebraune Färbung, die ebenfalls von Amylalkohol aufgenommen wird. Die blaue Lösung gibt ein Absorptionsspektrum, bei welchem der rote Streifen teilweise verschwunden ist. Bei der roten in Amylalkohol gelösten Farbe ist die ganze rechte Hälfte des Absorptionsspektrums ausgelöscht. Die Farbenreaktion erhält man noch mit 1 Tropfen einer 1 proz. Anilinlösung. Liegt eine verdünntere, z. B. $\frac{1}{4}$ proz. Anilinlösung vor, so muß man, um die Reaktion zu erhalten, gelinde erwärmen. Selbst mit 1 ccm einer Lösung, die in 102 400 Tl. 1 Teil Anilin enthält, läßt sich noch eine schwache gelbe Färbung beobachten, die auf Zusatz von Ammoniak oder Kalilauge hellbraun wird. Diese braune Farbe kann man mit Amylalkohol ausschütteln.

b) Toluidin [$C_7H_7NH_2$].

1. Orthotoluidin. Farblose, an der Luft sich bräunende Flüssigkeit von 1,003 spez. Gew. bei 16° und einem Siedepunkt von 198°.

Die Wasserlöslichkeit ist der des Anilins analog. Ebenfalls gut charakterisierte Base, mit krystallisierbaren sauer reagierenden Salzen, die im allgemeinen das Verhalten der Anilinsalze zeigen.

Das Chlorhydrat ist leichter löslich als das des Anilins, dagegen zeichnen sich das Nitrat und das Pikrat von den entsprechenden Anilinverbindungen durch Schwerlöslichkeit aus. Das Oxalat löst sich in 250 Teilen Äther. (Unterschied vom Paratoluidin und vom Anilin.) Beim Kochen mit Eisessig liefert es ein bei 110° schmelzendes Acetylderivat.

Das Orthotoluidin verhält sich in saurer schwefelsaurer Lösung gegen Chromsäure dem Anilin ähnlich, indem es eine dem Anilinschwarz analoge Substanz bildet. Beim Kochen entweicht bei 67° schmelzendes Toluchinon. (Nietzki.)

Wird eine Lösung von Orthotoluidin mit Äther geschüttelt, dann tropfenweise Chlorkalklösung hinzugefügt, wieder geschüttelt, schließlich der Äther abgehoben und mit schwachsaurem Wasser zusammengebracht, so nimmt dieses eine purpurrote Färbung an. (Rosenstiehl.)

Bringt man eine schwachsaure Orthotoluidinlösung mit reinem Paratoluylendiamin zusammen und fügt Eisenchlorid hinzu, so entsteht eine intensiv smaragdgrüne Färbung. (Nietzki.)

2. Metatoluidin. Kommt im Anilinöl nur spurenweise vor; seine Gegenwart kann meist völlig vernachlässigt werden. Es ist dem vorigen sehr ähnlich, siedet bei 197° und hat ein spez. Gew. von 0,998 bei 25°, unterscheidet sich aber wesentlich durch den niedrigeren Schmelzpunkt seines Acetylderivates (65,5°). Bei der Oxydation liefert es Toluchinon.

3. Paratoluidin. Farblose, bei 45° schmelzende Blättchen. Siedepunkt 198°. Spez. Gew. 1,046. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. Seine Reaktion ist neutral, die der Salze sauer. Von letzteren ist das Chlorhydrat etwas schwerer löslich als das des Orthotoluidins und des Anilins. Pikrat und Nitrat sind leichter löslich. Dagegen zeichnet sich das Oxalat durch geringere Löslichkeit in Wasser und fast gänzliche Unlöslichkeit in Äther aus. Beim Kochen mit Eisessig gibt es ein bei 153° schmelzendes Acetylderivat.

Wird eine nicht zu saure Paratoluidinlösung vorsichtig mit Kaliumbichromat versetzt, so scheidet sich ein braunschillernder krystallinischer Niederschlag ab, der sich mit schmutzig violetter Farbe in Alkohol löst. In verdünnten Lösungen entsteht eine rötlich violette Färbung. Beim Kochen mit einem Kaliumbichromatüberschuß findet keine Chinonbildung statt.

Ortho-, Meta- und Paratoluidin entstehen nebeneinander, wenn man Toluol nitriert und das Gemisch der gebildeten Nitroverbindungen mit Essigsäure oder Salzsäure und Eisen reduziert. Ein solches Erzeugnis enthält gewöhnlich Orthotoluidin in überwiegender Menge, daneben ziemlich viel Paratoluidin und nur wenig Metatoluidin. Setzt man ein derartiges Produkt der Winterkälte aus, so krystallisiert ein großer Teil des Paratoluidins heraus.

Ist eine vollständige Trennung erwünscht, namentlich wo es sich um die Darstellung von möglichst reinem Orthotoluidin handelt, so ist die von Rosenstiehl vorgeschlagene Trennungsmethode durch partielle Sättigung technisch am leichtesten ausführbar. Diese Methode beruht auf der Tatsache, daß das Paratoluidin stärkere basische Eigenschaften besitzt als das Orthotoluidin. Fügt man zu einem Gemenge beider Basen so viel Schwefelsäure, daß nur ein Teil jener gesättigt ist, so wird sich die Säure vorzugsweise mit dem Paratoluidin verbinden; durch Übertreiben des Restes mit Wasserdampf erhält man ein an Orthotoluidin reicheres Produkt. Durch öfteres Wiederholen gelingt es, ein nahezu chemisch reines Orthotoluidin zu erzielen, während aus dem an Paratoluidin reicheren Rückstand das letztere durch Krystallisation abgeschieden werden kann. Völlig rein erhält man das Orthotoluidin nur durch Krystallisation seines Nitrats. (Schad, Ber. 6, 1361; 1873.)

c) Xylidin [$C_8H_9NH_2$].

Die Theorie läßt die Existenz von 6 isomeren Xylidinen zu, die sämtlich bekannt sind. In dem rohen Xylidin, das durch Nitrieren des rohen Xylols und Reduktion des Nitroxylols dargestellt wird, kommen vier dieser Xylidine vor. Von diesen bilden jedoch zwei die Hauptmenge, während die beiden anderen zu vernachlässigen sind.

I. Metaxylidin ($NH_2 : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 4.$) macht etwa 45—60% des käuflichen Xylidins aus. Siedepunkt 212°. Spez. Gew. 0,9184 bei 15°. Bildet ein ziemlich schwer lösliches, gut krystallisierendes Chlorhydrat.

II. Paraxylidin. ($NH_2 : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 5.$) Siedepunkt 215° (bei 739 mm). Spez. Gew. 0,980 bei 15°. Es bildet etwa 10—40 % des käuflichen Xylidins. Führt man ein Gemisch beider Basen durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure in die Sulfonsäuren über, so krystallisiert beim Vermischen mit Wasser nur die Sulfonsäure des Metaxylidins heraus. Aus dieser kann die Base durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck wiederhergestellt werden. Paraxylidin bildet eine leicht lösliche Sulfonsäure, deren Natronsalz schön krystallisiert. Letzteres liefert bei trockener Destillation Paraxylidin. (Nölting, Witt und Forel, Ber. 18, 2664; 1885.)

Technische Anilinöle.

Die technischen Anilinöle werden in größeren Farbenfabriken selbst dargestellt; im übrigen sind sie das Produkt besonderer Fabriken, der Anilinfabriken.

Obwohl es sehr wichtig ist, die Zusammensetzung eines Anilinöls quantitativ und qualitativ genau zu kennen, so fehlt es in der Praxis bis jetzt fast gänzlich an zuverlässigen analytischen Methoden, die die Bestimmung aller einzelnen Bestandteile ermöglichen.

In den meisten Fällen begnügt man sich mit der Ermittlung des spezifischen Gewichts und des Siedepunkts und sucht im übrigen empirisch festzustellen ob das fragliche Öl zu dem bestimmten Zweck tauglich ist oder nicht.

Da die Siedepunktsbestimmung wohl das wichtigste Mittel ist, um beispielsweise in einem Gemisch von Anilin und Toluidin die beiden Komponenten annähernd zu bestimmen, so soll die Art und Weise ihrer Ausführung etwas näher besprochen werden. Es genügt hier nicht, die Temperaturgrenzen festzustellen, innerhalb welcher das fragliche Produkt überdestilliert, es müssen vielmehr die Mengen ermittelt werden, die bei einer gewissen Temperatur übergehen.

Am zweckmäßigsten bedient man sich der bekannten Fraktionierkolben, die mit einem passenden Kühler versehen auf ein Sandbad gesetzt werden. Als Vorlage dienen graduierte Zylinder, die in Kubikzentimeter geteilt sind. In den Hals taucht ein Thermometer derart, daß die Kugel sich etwa einen Zentimeter unterhalb des seitlich ange-

setzten Ausflußrohrs befindet. Man wendet 100—200 ccm des Öls an und fängt bei langsamer Destillation die von Grad zu Grad übergehende Menge in einem besonderen Zylinder auf. Die zuerst übergehenden Tropfen werden dabei unberücksichtigt gelassen, da das Thermometer nicht sogleich die Temperatur des Dampfes annimmt. Dabei ist gleichzeitig auf einen Gehalt an Wasser Rücksicht zu nehmen, das mit den ersten Partien überdestilliert. Es existieren besondere Anilinthermometer im Handel, deren Skala erst bei 150° anfängt und in $^1/_5$ oder $^1/_{10}$ Grade geteilt ist.

Man würde einen großen Fehler begehen, wenn man aus den übergehenden Mengen einer Fraktion direkt auf den Prozentgehalt an einer bei derselben Temperatur siedenden Substanz schließen wollte. Die ganze Bestimmung hat vielmehr nur einen relativen Wert. Will man z. B. den Gehalt eines Gemisches von Anilin und Toluidin annähernd bestimmen, so würde man zweckmäßig folgendermaßen verfahren. Man bereitet sich verschiedene Gemische beider Basen von bekanntem Gehalt, destilliert diese für sich und beobachtet, welches derselben der zu untersuchenden Substanz in der Quantität der einzelnen Fraktionen am nächsten kommt. Dabei empfiehlt es sich in demselben Gefäß, mit demselben Thermometer und unter demselben Barometerstand zu arbeiten. Auch ist es nötig, stets möglichst dieselbe Geschwindigkeit im Destillieren einzuhalten. (Man destilliert z. B. 100 ccm in einer halben Stunde über.) Bei einiger Übung wird man bald dasjenige Basengemisch herausfinden dessen Zusammensetzung mit der des zu untersuchenden Öls annähernd übereinstimmt. Bei gewissen stets wiederkehrenden Untersuchungen wählt man ein Anilinöl, das den gestellten Anforderungen entspricht, als „Typ", und betrachtet diejenigen Produkte als brauchbar, die unter naheliegenden Verhältnissen destillieren.

Außer den Siedepunktsbestimmungen ist noch die Bestimmung des spezifischen Gewichtes üblich, doch ist deren Wert nicht minder relativ als der der ersteren. Im allgemeinen steht das spezifische Gewicht im umgekehrten Verhältnis zum Siedepunkt.

Eine Verunreinigung von Anilinölen mit Nitrobenzol und Kohlenwasserstoffen, läßt sich am leichtesten an der unvollkommenen Löslichkeit derselben in verdünnter Salzsäure erkennen, und dies mit noch größerer Schärfe, wenn man die saure Lösung mit Äther ausschüttelt und das ätherische Extrakt verdunstet.

Die Bestimmung der Feuchtigkeit in Anilin, o- und p-Toluidin geschieht nach O. Dobriner und W. Schranz (Zeitschr. f. analyt. Chem. 34, 740: 1895) durch Ermittelung des Verbrauchs an Bromierungslauge nach Reinhardt (s. S. 614) in gleichen Gewichtsmengen der ungetrockneten und getrockneten Substanz. Es verbrauche die ungetrocknete Substanz a ccm, die getrocknete b ccm, so berechnet sich der Feuchtigkeitsgehalt F aus der Gleichung:

$$a : b = (100 - F) : 100.$$

Es ist hierbei gleichgültig, ob die betreffenden Substanzen, abgesehen vom Wassergehalt, rein oder Gemische von Anilin und Toluidin sind; denn in den getrockneten Substanzen ist das Verhältnis der Komponenten dasselbe wie in den ungetrockneten.

Anilin und o-Toluidin lassen sich leicht durch (am besten zweimalige) Behandlung mit geglühtem Kaliumcarbonat vollkommen entwässern. Dagegen gelingt es nicht, p-Toluidin mit geschmolzenem Ätzkali bei ca. 50° wasserfrei zu erhalten; auch scheint dabei das p-Toluidin nicht ganz intakt zu bleiben. Für die Zwecke der Technik genügt es, da das p-Toluidin des Handels nur geringe Mengen Anilin enthält, das p-Toluidin zu destillieren und die Destillation zu unterbrechen, sobald 10 % Destillat erhalten sind. Der im Destillationskolben verbleibende Anteil ist als wasserfrei zu betrachten.

Blauanilin.

Für die Umwandlung des Rosanilins in Anilinblau wird ein möglichst reines Anilin angewandt, da dessen höhere Homologen meist trübe, rötliche Töne erzeugen. Die Fabrikation ist gegenwärtig denn auch derart vervollkommnet, daß das zurzeit in den Handel kommende Blauanilin als fast chemisch reines Anilin zu betrachten ist.

Das spez. Gewicht des Blauöls schwankt zwischen 1,0265 und 1,0267 bei 15° C. Es sollen von einem guten Blauöl 97—98 % innerhalb 1—1½ Thermometergraden übergehen. Die Siedetemperatur richtet sich nach dem Barometerstand und liegt zwischen 181—183° C. 10 ccm des Öles sollen mit 50 ccm Wasser und 40 ccm Salzsäure eine völlig klare Lösung geben. Einige geringwertigere Blauölmuster zeigten folgende Siedepunkte und spezifische Gewichtsverhältnisse.

Spez. Gew. bei 15°	1. 1,0260	2. 1,0252	3. 1,0256	4. 1,0260	5. 1,0260
Es gingen über					
Volumprozente bis 180°	1	2	2	3	1
- - 181°	2	4	4	4	4
- - 182°	93	83	89	88	92
- - 183°	2	7	2	2	2
- - 184°	—	2	—	—	—
Summa:	98	98	97	97	99

A. Liebmann und A. Studer (J. Chem. 1899, 110) bestimmen Wasser, Schwefel, das spez. Gewicht, den Siedepunkt und die Löslichkeit in Salzsäure in folgender Weise. Wasser und Siedepunkte können in einer Operation gefunden werden. Zu diesem Zwecke destilliert man 100 ccm Öl aus einem gewöhnlichen Kolben und fängt die ersten 10 ccm in einem engen graduierten Zylinder von 15 ccm Inhalt auf. Hierauf versetzt man mit 1 ccm gesättigter Kochsalzlösung, schüttelt und liest ab. 0,3 % Wasser werden auf diesem Wege nicht mehr gefunden. Nun

destilliert man weiter und fängt von 10 zu 10 ccm auf. Es sollen 80 % des Öles innerhalb ½° übergehen. Vom Destillat bestimmt man das spez. Gewicht, welches bei 15° 1,0265 bis 1,027 betragen soll.

Um allfällig vorhandene nicht basische Verunreinigungen zu entdecken, bestimmt man die Löslichkeit in verdünnter Salzsäure.

Durch Kochen des zu untersuchenden Öles am Rückflußkühler wird der Schwefel in Schwefelwasserstoff übergeführt und zur Bestimmung der letztere durch Einleiten von Kohlensäure in titrierte Silberlösung übergetrieben. Die filtrierte Lösung wird zurücktitriert.

Maurice François (J. Pharm. Chim. [6] 9, 821) empfiehlt eine volumetrische Bestimmung des Anilins in Lösung, die auf die Bildung von Tribromanilin gegründet ist. Als Indikator dient Indigosulfonsäure, die sich entfärbt, wenn das Anilin durch Bromwasser völlig in Tribromanilin umgewandelt ist. Das Anilin kann frei oder als Chlorhydrat bei einem Überschuß von Salzsäure titriert werden, und zwar in Form einer Lösung von ca. 0,01 g Anilin in 1 Liter. Das zur Untersuchung benutzte Bromwasser muß ca. 5 g Brom per 1 Liter enthalten; dessen Wirkungswert wird durch Einstellen auf arsenige Säure mit Hilfe von Indigo als Indikator oder auf eine Lösung von reinem Anilinchlorhydrat (1,392 g im Liter) ermittelt.

Mit Arsensäure oder Quecksilberchlorid erhitzt, dürfen aus dem Blauanilin neben schwarzvioletten, in Wasser unlöslichen Farbstoffen nur ganz geringe Spuren von Rosanilin entstehen.

Das Blauanilin wird durch Reduktion von möglichst reinem Nitrobenzol dargestellt.

Anilinsalz (salzsaures Anilin) stellt große, meist etwas grau oder graugrün gefärbte Blätter oder Nadeln dar, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, bei 196,5—196,8° (Vorbad 180°; abgekürzte Zincke-Thermometer) schmelzen und sich bei höherer Temperatur unverändert verflüchtigen.

Die Lösung in Wasser soll klar sein, Safrosinpapier nicht entfärben und von Chlorbaryumlösung nicht oder nur schwach getrübt werden. Allfällig vorhandenes freies Anilin weist man mit völlig säurefreier Kupfersulfatlösung nach (s. S. 606), die durch die geringste Menge Anilin grünlichbraun wird, während Chlorhydrat diese Färbung nicht hervorruft.

Zur Bestimmung der Feuchtigkeit werden 5 g bis zur Gewichtskonstanz (ca. 24 Stunden) im Exsikkator getrocknet. Der Gewichtsverlust soll höchstens 1 % betragen. Das mittels Ammoniak aus der wäßrigen Lösung abgeschiedene und mit gepulvertem Natriumhydroxyd getrocknete Anilin soll wie „Blauanilin" destillieren.

Man prüft ferner auf den Schmelzpunkt.

Den Gehalt bestimmt man durch Titration und löst zu diesem Zwecke eine gewogene Menge in Wasser, fügt Phenolphtalein hinzu und versetzt bis zur schwachen Rotfärbung mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge.

Auch die Reinhardtsche Methode (s. S. 614) kann zur Untersuchung der Salze des Anilins (und der Toluidine) angewandt werden. Die Be-

stimmung hat mit den wasserfreien, über Schwefelsäure getrockneten Substanzen zu geschehen.

Für das Anilinsalz geht die Reinhardtsche Formel über in die folgende:

$$X = 2{,}5102\ V\ T - 1{,}5102\ A.$$

In dieser bedeutet:

A die angewandte Menge Anilinsalz,

X die darin vorhandene Menge salzsaures Anilin,

T den Titer der Bromlauge auf reines salzsaures Anilin, auch aus dem Anilintiter t durch Multiplikation mit $\frac{129{,}5}{93}$ zu erhalten,

V die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Bromlauge.

Um die freie Säure zu ermitteln wird eine Lösung von 5 g des Salzes in 10 ccm Wasser mit 5 Tropfen einer Krystallviolettlösung (1 : 1000) versetzt und mit einer genau gleich zubereiteten Lösung eines reinen Salzes verglichen: man titriert mit $^1/_{10}$ wäßriger Anilinlösung bis die Färbung beider Lösungen gleich ist (A. Liebmann und A. Studer, Journ. Chem. **1899**, 110).

Anilinsalz wird in großen Mengen zur Erzeugung von Anilinschwarz, zur Darstellung von Diphenylamin u. a. m. gebraucht.

Rotanilin.

Die Fabrikation des Rosanilins (Fuchsins) beruht bekanntlich auf der Oxydation eines Gemisches von Anilin und Toluidin mit Arsensäure oder Nitrobenzol. Das unter dem Namen „Anilin für Rot" in den Handel kommende Anilinöl enthält nahezu auf 1 Teil Anilin 2 Teile Toluidin, und zwar meistens gleichviel an Ortho- und Para-Toluidin.

Über die vorteilhafteste Zusammensetzung eines Rotöls sind die Meinungen geteilt, doch haben die Untersuchungen von Fischer dargetan, daß ein Gemenge von Anilin und Orthotoluidin kein Rosanilin erzeugt, wohl aber ein Gemenge von Paratoluidin mit Anilin, und daß schließlich das Orthotoluidin an der Reaktion nur teilnimmt, wenn gleichzeitig Paratoluidin zugegen ist. Demnach würde ein Gemenge von gleichen Molekülen Orthotoluidin, Paratoluidin und Anilin das günstigste Verhältnis sein. Wirklich kommt die Zusammensetzung der meisten Rotöle diesem Verhältnis sehr nahe.

Das zur Verwendung kommende Rotöl soll ein spez. Gewicht von 1,006—1,009 bei 15° besitzen. Man verlangt ferner, daß es zwischen 182° und 198° ziemlich vollständig überdestilliere, also frei von Xylidin und höher siedenden Basen sei. Es soll sich in verdünnter Salzsäure fast klar lösen.

Durch Bestimmung der Siedetemperatur läßt sich zwar das Verhältnis von Anilin und Toluidin im Rotöl annähernd ermitteln, nicht aber das Verhältnis der beiden isomeren Toluidine zueinander. Für die

Bestimmung der letzteren sind verschiedene Methoden vorgeschlagen, doch haben diese nur einen relativen Wert.

Das Paratoluidin kann man nach dem von Merz und Weith angegebenen Verfahren in Form seiner schwer löslichen Acetylverbindung abscheiden und wägen. Man kocht zu diesem Zweck etwa 10 bis 15 g des Öles mit der vierfachen Menge Eisessig 12 Stunden lang am Rückflußkühler und gießt dann die Masse in die achtzigfache Wassermenge (vom angewandten Öl) ein. Dabei scheidet sich das Acetylderivat des Paratoluidins aus und kann nach längerem Stehen abfiltriert, getrocknet und gewogen werden.

Diese Methode ist keineswegs genau und nur dann verwendbar, wenn man vergleichende Versuche mit bekannten Gemischen anstellt.

Die Methode zur Analyse der Anilinöle von H. Reinhardt (Chem.-Ztg. 17, 413; 1893), für welche A. Winther (Chem. Ind. **1905**, 29; Zeitschr. f. angew. Chem. 18, 1787; 1905) die grundlegende Idee gegeben hat, beruht darauf, daß

1. beim Behandeln mit einem Gemisch von Bromkalium und bromsaurem Kalium in verdünnter saurer Lösung Anilin Tribromanilin, o- und p-Toluidin dagegen nur Dibromsubstitutionsprodukte liefern;

2. unter bestimmten Bedingungen aus der salzsauren Lösung der drei Basen durch Oxalsäure zunächst p-Toluidin, dann Anilin gefällt wird, während o-Toluidin in Lösung bleibt.

In den aus den abgeschiedenen Oxalaten gewonnenen Ölen wird das Verhältnis von Anilin zu p-Toluidin durch Titrieren mit Bromierungslauge bestimmt.

1. Bestimmung des Anilins, o- und p-Toluidins sowie des Anilins in Gemischen mit o- oder p-Toluidin oder beiden Toluidinen.

Darstellung der Bromierungslauge aus 490 g Brom, 336 g Kalihydrat (100 proz.) und 1 L. Wasser; nach 2—3 stündigem mäßigen Kochen wird auf 9 Liter verdünnt. Unterbromigsaures Salz darf nicht vorhanden sein.

Zur Titerstellung sowohl wie zu den Analysen werden ca. 1,5 bis 2 g Öl in 100 ccm Bromwasserstoffsäure[1]) von 1,45—1,48 spez. Gewicht und 1000 ccm destilliertem Wasser gelöst und Bromierungslauge so lange zugegeben, bis Jodkaliumstärkepapier überschüssiges Brom anzeigt.

Der Titer der Bromlauge bleibt ziemlich konstant..

Für technische Anilinöle berechnet man den Anilingehalt nach der Formel:

$$x = 2{,}3777\ v\ t - 1{,}3777\ a \text{ und } p\ \% = \frac{x\ .\ 100}{a}$$

[1]) Kann auch duch die entsprechende Menge Bromkalium und Salzsäure ersetzt werden.

worin x das in der angewandten Ölmenge a enthaltene Anilin, v das verbrauchte Volum Bromierungslauge und t deren Anilintiter bedeutet. a — x ist alsdann die Menge der im Anilinöl vorhandenen Toluidine.

2. Bestimmung des p-Toluidins in Gemischen mit Anilin- oder o-Toluidin oder beiden Basen.

Um ein genaues Resultat zu erhalten, muß man mehr Oxalsäure anwenden, als der vorhandenen p-Toluidinmenge entspricht. Diese muß deshalb durch einen Vorversuch annähernd ermittelt werden. Am zweckmäßigsten ist es, bei Anwendung von 100 g Öl zur Analyse den p-Toluidingehalt bei anilinarmen Ölen um 10 g, bei anilinreichen Ölen um 20 g höher anzunehmen, als durch die Probe gefunden wurde, und darnach die Oxalsäuremenge zu berechnen.

Im übrigen führt man die Analyse in folgender Weise aus: 100 g Öl werden mit 106 g möglichst schwefelsäurefreier Salzsäure (20° Bé) vermischt und diese Mischung sofort mit der bereitgehaltenen, fast siedenden Lösung der erforderlichen kalkfreien Oxalsäure in der zehnfachen Menge destillierten Wassers versetzt. Diese Lösung muß selbst bei hohem p-Toluidingehalt anfangs ganz klar sein; man läßt sie unter häufigem Umrühren erkalten und 48 Stunden zur Krystallisation stehen. Die Oxalate werden dann abgesaugt, 3 mal mit je 25 ccm destilliertem Wasser gewaschen und durch Eintragen in heiße verdünnte Kalilauge (100 ccm Kalilauge von 45° Bé, 200 ccm destilliertes Wasser) zerlegt. Das abgeschiedene Öl wird nach dem Erkalten gesammelt und gewogen. Schließlich wird es mit Ätzkali getrocknet und der Anilingehalt in der beschriebenen Weise durch Bromtitration ermittelt.

Eine einfache Umrechnung ergibt den Gehalt des ursprünglichen Gemisches an p-Toluidin, dem eine für die angegebenen Bedingungen ermittelte konstante Korrektur von + 2,00 zugerechnet werden muß.

Bestimmung von Anilin in Gegenwart kleiner Mengen Toluidin und Bestimmung von Toluidin in Gegenwart kleiner Mengen Anilin. (P. Dobriner und W. Schranz, Zeitschr. für analyt. Chem. 34, 734; 1895.) Nach Dobriner und Schranz gestattet die Reinhardtsche Methode den Nachweis und die Bestimmung geringer Mengen Toluidin im Anilin; dagegen erhält man bei der Titration von Toluidin allein oder in seinen Gemischen mit geringen Mengen Anilin nicht ganz richtige Resultate. Unter Anwendung des Anilintiters findet man in reinem Toluidin einen Gehalt von Anilin, und in Gemischen von Toluidin und geringen Mengen Anilin fällt der Gehalt an letzterem zu hoch aus. Benutzt man den aus dem Anilintiter berechneten Titer für Toluidin bei der Titration von reinem Toluidin, so ergibt sich ein um etwa 10 % zu hohes Resultat. Die Reinhardtsche Formel läßt sich jedoch genügend gut verwenden, wenn man die Titerstellung der Bromlauge auf reines Toluidin vollzieht und umgekehrt durch Multiplikation mit $\frac{93}{160,5}$ den Titer t für Anilin berechnet.

Im allgemeinen wird es sich wohl empfehlen, die Titerstellung sowohl auf reines Anilin als auch auf reines Toluidin zu machen. Es seien t und T die entsprechenden Titer. Der Anilingehalt x würde sich alsdann aus der Gleichung

$$\frac{x}{t} + \frac{x - a}{T} = V$$

ergeben.

Nach Schaposchnikoff und Sachnovsky (Zeitschr. f. Farben- und Textilchemie 1903, 7) ist die Reinhardtsche Methode nicht einwandsfrei; namentlich gibt die Bereitung der Bromierungslauge (durch Kochen des Broms mit wäßriger Kalihydratlösung) schwankende und unsichere Resultate. Sicherer ist die Anwendung von käuflichem reinen Kaliumbromat (8 g $K\,Br\,O_3$ im Liter = ca. $^1/_7$-normal, anstatt $11{,}1^0/_{00}$ nach Reinhardt). Zum Lösen des Anilinöles dient 25 proz. Bromwasserstoffsäure im Verhältnis von 60 g Säure auf 1 g Anilin; die Titerstellung der Kaliumbromatlösung geschieht nicht mit Anilin, sondern mit Jod, nach der Gleichung:

$$K\,Br\,O_3 + 6\,H\,Br + 6\,K\,J = 3\,J_2 + 7\,K\,Br + 3\,H_2O.$$

Zur Titerstellung nimmt man 25 ccm Kaliumbromatlösung und versetzt mit 5 g Jodkalium und 3 ccm 25 proz. Bromwasserstoffsäure. Das ausgeschiedene Jod wird mit bekannter Natriumhyposulfitlösung titriert. 3 Mol. Jod entsprechen einem Molekül Kaliumbromat, einem Molekül Anilin bzw. $1\frac{1}{2}$ Molekül Toluidin. Die Zahlenverhältnisse sind:

$$1\text{ g }J = 0{,}22083\text{ g }K\,Br\,O_3 = 0{,}12231\text{ g }C_6\,H_7\,N = 0{,}14061\text{ g }C_7H_9N.$$

Beispiel: 25 ccm $K\,Br\,O_3$ brauchten 72,6 ccm $Na_2\,S_2\,O_3$. Der Jodtiter der letzteren Lösung ist 0,01147 g J. Daraus ergibt sich 1 ccm $K\,Br\,O_3$ = 0.0332 g J = 0,00407 g Anilin = 0,00468 g Toluidin.

Kontrollversuch: 5,0318 g reinen Anilins werden in 187,5 g 40-pr. Bromwasserstoffsäure gelöst und mit Wasser auf 500 ccm gestellt. Je 25 ccm dieser Anilinlösung brauchten 61,8 ccm $K\,Br\,O_3$-Lösung. Für das ganze Gewicht werden 1236 ccm berechnet. Also ist der Anilintiter der Kaliumbromatlösung = 0,00407 g $C_6\,H_5\,.\,NH_2$.

Zur Bestimmung des Endes der Titration ist die Anwendung von Jodkaliumstärkepapier nicht notwendig; bei der vollendeten Bromierung wird die oberhalb des Bromürniederschlages stehende Flüssigkeit ganz klar und nimmt von dem geringsten Überschuß an Kaliumbromat eine leicht sichtbare gelbliche Färbung an. Diese Färbung zeigt das Ende der Reaktion sehr scharf an.

Der Gehalt an Anilin und Toluidin im untersuchten Öle wird aus den Resultaten der Analyse nach folgenden Formeln berechnet. Es seien:

p = die abgewogene Menge des Anilinöles;
n = Kubikzentimeterzahl der $K\,Br\,O_3$ - Lösung, entsprechend a g Öl;
T_i = Jodtiter der $K\,Br\,O_3$-Lösung;

T_a = Titer der $K\,Br\,O_3$-Lösung nach Anilin = 0,12231 × T_i;
T_t = Titer der $K\,Br\,O_3$-Lösung nach Toluidin = 0,14061 × T_i;
so ist der Prozentgehalt an Anilin gleich:

$$X_a = T_a \cdot \frac{100}{p} \cdot \frac{n\,T_t - p}{T_t - T_a}.$$

Der Prozentgehalt an Toluidin:

$$X_t = T_t \cdot \frac{100}{p} \cdot \frac{p - n\,T_a}{T_t - T_a}.$$

Ist $n\,T_a = p$, so besteht das untersuchte Öl aus reinem Anilin; wenn $n\,T_t = a$ ist, so hat man das reine Toluidin.

Echappés (von der Fuchsinbereitung). Die von der Fuchsinschmelze abdestillierenden Anilinöle bestehen hauptsächlich aus Anilin (zu ca. 40 %) und Orthotoluidin (zu ca. 60 %), während das Paratoluidin fast vollständig für den Fuchsinbildungsprozeß verbraucht worden ist. Sie enthalten stets eine erhebliche Menge nicht basischer Produkte und geben dann mit verdünnter Salzsäure eine starke Trübung. Sie dienen meist zur Darstellung des Safranins.

Technische Toluidine. Das in den Handel kommende Paratoluidin kann leicht nach dem äußeren Ansehen sowie nach dem Schmelzpunkt beurteilt werden. Da es ein Hydrat bildet, so ist auf diesen Umstand besonders Rücksicht zu nehmen.

Das Orthotoludidin kommt ebenfalls in großer Reinheit in den Handel. Da Ortho- und Paratoluidin sich nicht im Siedepunkt, wohl aber im spez. Gewicht bedeutend voneinander unterscheiden, so ist auf letzteres besonders zu achten.

Die nachstehende, von Lunge ausgearbeitete Tabelle gibt das spez. Gewicht von Gemengen beider Basen an und genügt zur quantitativen Untersuchung derselben, vorausgesetzt, daß sie trocken und gänzlich frei von Anilin und Xylidin sind. Ein solches Toluidingemisch muß völlig zwischen 195 und 198° und die Hauptmenge innerhalb zweier Grade übergehen.

Versetzt man eine Lösung von Orthotoluidin in verdünnter Salzsäure mit Kaliumbichromat und bringt einen Tropfen des Gemisches auf Filtrierpapier, so verrät sich ein Gehalt von Paratoluidin durch einen den Fleck umgebenden rotvioletten Rand.

Eine Farbenreaktion auf p-Toluidin (J. Biehringer und A. Busch, Chem.-Ztg. 26, 1128; 1902), die zur Erkennung des p-Toluidins für sich als auch bei Gemischen mit Anilin und den Homologen dienen kann, beruht auf dem verschiedenen Verhalten der Basen zu Eisenchlorid. Fügt man zu einer schwach salzsauren Lösung von p-Toluidin einige Tropfen Eisenchlorid, so bleibt diese in der Kälte zuerst hellgelb, wird jedoch nach einigem Stehen rosenrot. Erhitzt man sie dagegen zum Kochen und kühlt dann ab, so nimmt sie sofort eine intensive bordeauxrote Farbe an, die sehr beständig ist und auch nach tagelangem Stehen sich nicht verändert. Sie wird noch deutlich wahr-

Tabelle über den Gehalt eines Gemisches von Ortho- und Paratoluidin nach dem spez. Gewichte von Lunge[1]).

a) bei 15° C, bezogen auf Wasser von 15° C.

Spez. Gew.	Orthotoluidin %	Spez. Gew.	Orthotoluidin %	Spez. Gew.	Orthotoluidin %
1.0037	100	1.0015	82	0.9993	64
1.0036	99	1.0014	81	0.9992	63
1.0035	98	1.0013	80	0.9991	62
1.0034	97	1.0012	79½	0.9990	61½
1.0033	96	1.0011	78½	0.9989	61
1.0032	95	1.0010	77½	0.9988	60
1.0031	94	1.0009	77	0.9987	59
1.0030	93½	1.0008	76	0.9986	58½
1.0029	92½	1.0007	75	0.9985	58
1.0028	91½	1.0006	74	0.9984	57½
1.0027	91	1.0005	73	0.9983	56½
1.0026	90	1.0004	72½	0.9982	56
1.0025	89½	1.0003	72	0.9981	55
1.0024	88½	1.0002	71	0.9980	54½
1.0023	88	1.0001	70	0.9979	54
1.0022	87	1.0000	69	0.9978	53
1.0021	86½	0.9999	68½	0.9977	52½
1.0020	86	0.9998	68	0.9976	51½
1.0019	85	0.9997	67	0.9975	51
1.0018	84½	0.9996	66½	0.9974	50
1.0017	83½	0.9995	65½		
1.0016	82½	0.9994	65		

b) bei 20° C, bezogen auf Wasser von 15° C.

Spez. Gew.	Orthotoluidin %	Spez. Gew.	Orthotoluidin %	Spez. Gew.	Orthotoluidin %
0.9939	50	0.9934	46½	0.9929	43
0.9938	49½	0.9933	46	0.9928	42
0.9937	48½	0.9932	45	0.9927	41
0.9936	48	0.9931	44½	0.9926	40
0.9935	47½	0.9930	44		

genommen, wenn 1 g p-Toluidin in ca. 3 Liter schwach salzsaurem Wasser gelöst ist; bei noch größerer Verdünnung wird die rote Farbe durch die gelbe des Eisenchlorids verdeckt und dadurch der Nachweis des p-Toluidins unsicher.

Die wäßrige Lösung des salzsauren o-Toluidins liefert beim Stehen mit Eisenchlorid nach kurzer Zeit einen blauen Niederschlag, der durch mehr Salzsäure grünlich wird (Toluidinblau) (A. Ladenburg, **10**, 1127; 1877); kocht man, so entsteht je nach der Acidität der Lösung der grünlichblaue Niederschlag sofort. Das verschiedene Verhalten der beiden Isomeren gibt ein Mittel zu deren Erkennung z. B. im Handelstoluidin. Erhitzt man eine schwach salzsaure Lösung davon mit einigen Tropfen Eisenchlorid, so erhält man einen Niederschlag

[1]) Chem. Ind. 8, 74; 1885.

von blaugrünen Flocken (von o-Toluidin herrührend); die abfiltrierte Lösung zeigt die kirschrote Färbung des p-Toluidins.

Reines Anilin gibt unter analogen Umständen ebenfalls einen blaugrünen Niederschlag. Eine Mischung von Anilin und p-Toluidin zeigt somit das gleiche Verhalten wie die Mischung der beiden Toluidine.

Um im o-Toluidin kleine Mengen des p-Isomeren nachzuweisen, behandelt man nach A. F. Holleman (Rec. trav. chim. Pays-Bas 27, 458; Chem. Zentralbl. 1909, I, 355) die Base mit heißer wäßriger Oxalsäurelösung, zersetzt die so gebildeten Oxalatkrystalle wie auch die Mutterlauge gesondert mit Natronlauge, acetyliert beide Portionen und bestimmt den Erstarrungspunkt. Reines o-Acetaminotoluol erstarrt bei 109,15°, ein Gemisch mit 1,12 % p-Acetaminotoluol bei 108,45°, ein solches mit 2,42 % bei 107,75°, ein solches mit 9,58 % bei 103,2°.

Rosenstiehl hat zur Bestimmung des Paratoluidins neben Orthotoluidin ein Verfahren vorgeschlagen, das auf der verschiedenen Löslichkeit der Oxalate in Äther beruht. Man stellt sich zur Ausführung dieser Bestimmungsmethode zuerst völlig alkoholfreien Äther dar, indem man den Äther wiederholt mit Wasser wäscht, darauf über Chlorcalcium trocknet und schließlich über Natrium destilliert. Man löst im Liter Äther etwa 3 g krystallisierte Oxalsäure. Alsdann wägt man 0,2—0,4 g reines Paratoluidin genau ab, löst es in einem Kolben in 80—100 ccm des Äthers und läßt jetzt von der ätherischen Oxalsäurelösung aus einer Bürette so lange hinzufließen, als dadurch noch ein Niederschlag bewirkt wird. Das richtige Treffen dieses Punktes erfordert einige Übung, namentlich da der Niederschlag zuletzt erst nach einigem Stehen und Schütteln erscheint und sich dann fest an die Wände des Gefäßes setzt. Man muß zuletzt eine kleine Probe in ein Reagenzglas abfiltrieren und versuchen, ob ein Tropfen Oxalsäurelösung nach einigem Schütteln und Reiben an den Wänden noch eine Trübung bewirkt. Hat man diesen Punkt gefunden, so läßt sich daraus leicht der Titer für die Oxalsäurelösung berechnen. Man verfährt alsdann mit der zu untersuchenden Substanz genau wie vorhin mit dem Paratoluidin und berechnet aus der verbrauchten Menge der Oxalsäurelösung den Gehalt an dieser Base.

Lorenz modifiziert das Verfahren derart, daß er die mit einem geringen Oxalsäureüberschuß gefällte Lösung abfiltriert, mit Äther auswäscht, den Niederschlag in $^1/_{10}$ Natronlauge löst und mit $^1/_{10}$ Normalsäure zurücktitriert. Da die an Toluidin gebundene Oxalsäure auf Lackmus wie freie Säure wirkt, so läßt sich der Gehalt des Niederschlages an Oxalsäure mit genügender Schärfe bestimmen. Aus der Formel des Toluidinoxalats: $(C_7H_9N)_2\,C_2\,H_2\,O_4$ läßt sich alsdann leicht der Gehalt an Paratoluidin berechnen.

Die Rosenstiehlsche Methode liefert leidlich gute Resultate, vorausgesetzt, daß absolut alkoholfreier Äther angewandt wird, wie man ihn nur durch wochenlanges Stehen über Natrium erhält. Enthält der Äther Spuren von Alkohol, so erzeugt die Oxalsäurelösung in einem

Gemisch, das weniger als 5 % Paratoluidin enthält, gar keinen Niederschlag.

Zur Bestimmung kleiner Mengen von Paratoluidin im Orthotoluidin schlägt Häussermann die folgende Methode vor (Chem. Industrie 1887, 10, 55):

Zu einer in einer Porzellanschale auf 70—75° erhitzten Lösung von 88 g krystallisierter Oxalsäure in 750 ccm Wasser und 43 ccm Salzsäure (22° Bé) gibt man 10 g des Toluidins, erwärmt unter Umrühren, bis etwa ausgeschiedenes Oxalat völlig gelöst ist, und läßt dann unter zeitweiligem Bewegen der Flüssigkeit langsam abkühlen, bis eine eben sichtbare Ausscheidung von Oxalat an der Oberfläche bemerkbar wird, was bei 30—35° eintritt. Sobald eine geringe Menge auskrystallisiert ist, und eine Pause in der Krystallisation eintritt (z. B. nach Abscheidung von 0.5 g), wird rasch durch leicht durchlässiges Leinengewebe filtriert, mit einigen Tropfen Wasser nachgewaschen und schwach abgepreßt. Hat diese erste Krystallisation ein weißes, mattes und glanzloses Ansehen, so filtriert man nach kurzem Stehenlassen abermals, um eine der ersten annähernd gleiche Menge des jetzt Ausgeschiedenen zu erhalten. Das Sammeln der einzelnen Ausscheidungen wird fortgesetzt, bis keine Schuppen, sondern nur durchaus krystallinische Salzmassen mit stark glänzenden Flächen erhalten werden, die aus reinem o-Oxalat bestehen und sehr scharf von den ersten parahaltigen Krystallisationen unterschieden werden können. Ist dieser Punkt erreicht, so ist die Flüssigkeit völlig parafrei.

Die einzelnen Krystallfraktionen werden der Reihe nach mit einer Lösung von Natriumcarbonat destilliert und die mit den Wasserdämpfen übergehende Base zunächst qualitativ geprüft, indem man sie mittels Eis abkühlt. Wird die Probe beim bloßen Umrühren fest, so sammelt man die Masse auf einem tarierten Filter, preßt leicht ab, trocknet über Natronhydrat und wägt als Paratoluidin. Wird die Masse erst durch Berührung mit einem reinen Paratoluidinkrystall fest, so wird nur die Hälfte ihres Gewichtes als Paratoluidin in Anrechnung gebracht. Bleibt bereits die erste Krystallfraktion unter diesen Bedingungen flüssig, so kann man das untersuchte Toluidin für technische Zwecke als parafrei ansehen. Bei guter Handelsware braucht man in der Regel nur 2 Fraktionen zu 0,3—0.5 g zu sammeln und zu destillieren, wobei die zweite schon ein flüssig bleibendes Öl liefert.

Die angegebenen Zahlenverhältnisse eignen sich nur für Produkte, die nicht über 8—10 % der Paraverbindung enthalten. Sollen, was weniger zu empfehlen ist, höherprozentige so untersucht werden, so ist vorher mit reinem o-Toluidin zu verdünnen, während man umgekehrt bei Untersuchung eines nur Spuren des Parakörpers enthaltenden Produktes zunächst aus einer größeren Quantität die Hauptmenge des o-Toluidins als in Alkohol schwer lösliches Pikrat ausscheidet, um dann den in Alkohol in der Kälte löslichen Teil nach Wiederabscheidung des Basengemenges dem oben geschilderten Verfahren zu unterwerfen.

12. Xylidin.

Das Xylidin findet zur Darstellung von Azofarbstoffen in großen Mengen Verwendung. Wie schon oben bemerkt, ist das Handelsprodukt ein Gemenge, das vorwiegend unsymmetrisches Metaxylidin neben kleineren Mengen Paraxylidin enthält. Da sich die erstere Base hauptsächlich zur Darstellung der Azofarbstoffe eignet, wird häufig deren Abscheidung in Form des schwer löslichen Chlorhydrats bewirkt; doch ist auf diesem Wege eine völlige Trennung von der Parabase nicht möglich.

Das Xylidin des Handels siedet meistens zwischen 210 und 220° und besitzt ein spez. Gewicht von 0,9815 und 0,9840. Seine Lösung in verdünnter Salzsäure soll möglichst klar sein. In den meisten Fällen muß die Beschaffenheit der erhaltenen Azofarbstoffe über seine Brauchbarkeit entscheiden.

13. Cumidin.

Das in der Technik verwendete Cumidin wird durch Erhitzen von Xylidin mit Methylalkohol und Salzsäure auf höhere Temperatur (250—300°) im Autoklaven dargestellt; aus p-Xylidin bildet sich das Pseudocumidin ($C_6H_2 . CH_3 . CH_3 . CH_3 . NH_2 = 1 . 2 . 4 . 5$), aus unsymmetrischem m-Xylidin das Mesidin (Amidomesitylen; $C_6H_2 . CH_3 . CH_3 . CH_3 . NH_2 = 1 . 3 . 5 . 6$). Je nach den Fabrikationsbedingungen entstehen die Basen mehr oder weniger rein bzw. als Gemisch mit isomeren und homologen Verbindungen nebst sekundären und tertiären Basen. Pseudocumidin schmilzt bei 63° und siedet bei 234—235°; Mesidin ist eine Flüssigkeit und siedet bei 229—230°.

Die Produkte sollen möglichst klar in Salzsäure löslich sein; über deren Qualität entscheidet die probeweise Farbstoffdarstellung.

14. Methylaniline.

Die Methylierungsprodukte des Anilins werden in großem Maßstabe zur Fabrikation violetter, grüner und anderer Farbstoffe angewandt. Vor allem ist es das Dimethylanilin, dessen Darstellung und Untersuchung von der größten Wichtigkeit für die Farbenindustrie ist, während dem Monomethylanilin eine untergeordnete Bedeutung zukommt.

a) Monomethylanilin [$C_6H_5NH . CH_3$]. Bildet im reinen Zustande eine ölige Flüssigkeit von 0,976 spez. Gewicht bei 15° und einem Siedepunkt von 190—191°. Es ist eine schwache Base und bildet mit Säuren leicht lösliche, schwierig krystallisierbare Salze. Mit Essigsäureanhydrid zusammengebracht erhitzt es sich stark und bildet ein bei 100° schmelzendes Acetylderivat. Eine Lösung von Monomethylanilin in einem Überschuß verdünnter Salzsäure scheidet auf Zusatz von Natrium- oder Kaliumnitrit das Methylphenylnitrosamin in Form eines grüngelben in Säuren unlöslichen Öles ab, aus dem sich durch Reduktionsmittel wieder

Methylanilin regenerieren läßt. Das Monomethylanilin wird nur selten zur Darstellung violetter Farbstoffe verwandt; sein Nachweis ist jedoch von großer Bedeutung, weil es häufig als unliebsame Verunreinigung im technischen Dimethylanilin vorkommt.

b) Dimethylanilin [$C_6H_5N(CH_3)_2$]. Bildet im reinen Zustande eine ölige, bei 192° siedende Flüssigkeit von charakteristischem unangenehmen Geruch und einem spez. Gew. von 0,9553 bei 15°. In der Kälte erstarrt es zu einer bei + 0,5° schmelzenden Krystallmasse. Mit Essigsäureanhydrid mischt es sich ohne Temperaturerhöhung. Es ist eine schwache Base, deren Salze schwierig krystallisieren.

Das Dimethylanilin dient zur Darstellung des Methylvioletts, des Krystallvioletts, des Auramins, des Bittermandelölgrüns u. a. m.

Kupfersalze und chlorsaures Kali erzeugen in der schwachsauren Lösung des Dimethylanilins einen violetten Farbstoff (Methylviolett). Natriumnitrit färbt die salzsaure Lösung gelb, ohne sie zu trüben; bei genügender Konzentration scheiden sich gelbgrüne Krystalle von salzsaurem Nitrosodimethylanilin ab. Wird dieses unter Erwärmen mit Schwefelwasserstoff reduziert und bei Gegenwart eines Überschusses des letzteren Eisenchlorid hinzugefügt, so entsteht ein schön blauer Farbstoff (Methylenblau).

Für die Untersuchung des Dimethylanilins ist die Bestimmung des Siedepunktes allein nicht ausreichend, da dieser dem des Monomethylanilins zu nahe liegt; doch ist sie immerhin mitzubeachten.

Als Verunreinigungen des Dimethylanilins sind besonders zu berücksichtigen: Anilin, Monomethylanilin und Monomethyltoluidin, ferner Kondensationsprodukte, die von Verunreinigungen des angewandten Holzgeistes herrühren und ein Steigen der Siedetemperatur verursachen.

Anilin läßt sich durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure als krystallinisches Sulfat abscheiden.

Monomethylanilin ist wohl eine stete Verunreinigung des Produktes; dessen Menge schwankt von ½ bis zu 5 % und darüber.

Für die quantitative Bestimmung dieser Base haben Boasson und Nölting eine sehr brauchbare Methode angegeben. Sie beruht auf dem schon oben erwähnten verschiedenen Verhalten der sekundären und tertiären Basen gegen salpetrige Säure. Während die ersteren in Äther lösliche nichtbasische Nitrosamine bilden, tritt bei den letzteren die Nitrosogruppe in den Benzolkern ein. Die entstandenen Nitrosokörper besitzen Basencharakter und bilden in Äther unlösliche Salze, lassen sich daher leicht von den entstandenen Nitrosaminen trennen.

Man kann dieses Verhalten zur quantitativen Bestimmung beider Basen nebeneinander benutzen; gegenwärtig ist jedoch zu diesem Zweck in der Praxis ein Verfahren üblich, das weit einfacher und schneller zum Ziele führt. Es beruht auf der Tatsache, daß Monomethylanilin und Essigsäureanhydrid aufeinander unter Wärmeentwicklung reagieren, und daß die entstehende Temperaturerhöhung ein annäherndes Maß für die vorhandene Quantität dieses Körpers liefert.

Man mischt zu diesem Zweck je 5 ccm des zu untersuchenden Dimethylanilins und Essigsäureanhydrids, nachdem diese zuvor auf die Lufttemperatur gebracht wurden. Für jeden Grad der entstehenden Temperaturerhöhung kann etwa $\frac{1}{2}$ % Monomethylanilin gerechnet werden. Bemerkenswert ist, daß völlig reines Dimethylanilin beim Mischen mit Essigsäureanhydrid eine Temperaturerniedrigung von ca. $\frac{1}{2}^0$ zeigt, die bei der Ausrechnung zu berücksichtigen ist.

Zum Nachweis von Methylanilin und Dimethylanilin nebeneinander empfiehlt H. Emde (Arch. d. Pharm. **247**, 77; Chem. Zentralbl. **1909**, I, 875) die Platinsalze dieser Basen. Das Pt-Salz des Methylanilins, $(C_6H_5NH \cdot CH_3HCl)_2PtCl_4$, läßt sich ohne Zersetzung aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisieren und so in derben orangegelben Krystallen erhalten, die bei 199⁰ unter Zersetzung schmelzen. Das Pt-Salz des Dimethylanilins, $[C_6H_5N(CH_3)_2 \cdot HCl]_2PtCl_4$, wird dagegen durch heißes Wasser bereits zersetzt. Zur Darstellung dieses Salzes gießt man eine möglichst konzentrierte Lösung von Dimethylanilin in rauchender Salzsäure in 10 proz. wässerige Platinchloridlösung ein, saugt den Niederschlag ab und krystallisiert ihn aus alkoholischer Salzsäure um. Das Salz bildet orangerote Nadeln, die sich bei 173⁰ zersetzen. Um Methyl- und Dimethylanilin nebeneinander nachzuweisen, verfährt man wie bei der Darstellung des Dimethylanilinplatinchlorids. Kommt es nur auf den Nachweis von Methylanilin an, so kocht man den Platinsalzniederschlag mit gerade soviel Wasser, daß auf dem Boden des Gefäßes keine gelbrötlichen Krystalle zurückbleiben; beim Erkalten scheidet die tintenartige Flüssigkeit das schwer lösliche Pt-Salz des Methylanilins in meist gut ausgebildeten Krystallen ab. Auf diese Weise lassen sich im Dimethylanilin 5 % Methylanilin ohne Mühe nachweisen.

Reverdin und de la Harpe empfehlen zur quantitativen Untersuchung eines Gemisches von Anilin mit Mono- und Dimethylanilin die folgende Methode (Ber. 22, 1004. 1889):

Bestimmung des Anilins. Man löst 7—8 g des zu untersuchenden Gemisches in 28—30 ccm Salzsäure und verdünnt mit Wasser auf 100 ccm. Andererseits bereitet man eine titrierte Lösung von R-Salz, die davon in 1 Liter eine mit ungefähr 10 g Naphtol äquivalente Menge enthält.

Man nimmt 10 ccm der Lösung der Basen, verdünnt mit etwas Wasser und Eis, fügt zur Diazotierung soviel Natriumnitrit hinzu, als wenn man nur Anilin allein hätte, und gießt nach und nach das Reaktionsprodukt in eine abgemessene, mit einem Überschusse von Natriumcarbonat versetzte Menge R-Salzlösung. Der gebildete Farbstoff wird mit Kochsalz gefällt, filtriert und das Filtrat durch Hinzufügen von Diazobenzol resp. R-Salz auf einen Überschuß des einen oder anderen dieser Körper geprüft. Durch wiederholte Versuche stellt man das Volumen R-Salzlösung fest, das nötig ist, um das aus den 10 ccm Basengemischlösung entstandene Diazobenzol zu binden.

(Bei Ölen mit hohem Anilingehalt wird meist zuviel Anilin gefunden. Es wird dies wohl hauptsächlich durch den Umstand hervor-

gerufen, daß zur Ausscheidung des Farbstoffes Kochsalz verwendet wird, wobei 2 . 3 . 6 naphtoldisulfonsaures Natron mitausfallen kann. Im Filtrat findet man dann weniger R-Salz, als eigentlich verbraucht wurde, und damit den Anilingehalt zu hoch. [Vaubel, Chem.-Ztg. **17**, 465; 1893.])

Bestimmung des Monomethylanilins. Man wägt in einem Kölbchen, das mit einem Rückflußkühler verbunden und auf dem Wasserbade erhitzt werden kann, 1—2 g des zu analysierenden Gemisches und fügt so rasch wie möglich eine bekannte, etwa dem doppelten Gewichte des Gemisches entsprechende Menge Essigsäureanhydrid hinzu (zur größeren Leichtigkeit hat man das Essigsäureanhydrid in einem Tropffläschchen, das man vor und nach dem Hinzugeben des Anhydrids wägt, so daß man genau das angewandte Gewicht kennt). Man verbindet das Kölbchen mit dem Kühler und überläßt das Gemisch der Einwirkung während etwa ½ Stunde bei gewöhnlicher Temperatur. Hierauf fügt man ungefähr 50 ccm Wasser hinzu und erhitzt dann ¾ Stunden auf dem Wasserbade, damit sich der Überschuß des Essigsäureanhydrids vollständig zersetzt. Man kühlt ab, bringt die Flüssigkeit auf ein bekanntes Volumen und titriert die darin enthaltene Essigsäure mit einer titrierten Natronlösung. Es wird Phenolphtalein als Indikator angewandt. Durch Rechnung findet man die Menge Monomethylanilin, die der verbrauchten Menge Essigsäureanhydrid entspricht, nachdem man natürlich die von dem in dem Gemische enthaltenen Anilin zur Acetylierung verbrauchte Menge abgezogen hat.

Die Methode ist im Prinzip richtig, und die von den Autoren angeführten Beleganalysen sind gut stimmend. Bei der Reinheit, die gegenwärtig von dem käuflichen Dimethylanilin gefordert wird, dürfte man aber selten in die Lage kommen, eine genaue quantitative Analyse zu machen, da die oben mitgeteilte thermochemische Methode genügend Auskunft gibt darüber, ob ein Dimethylanilin brauchbar ist oder verworfen werden muß.

O. Hinsberg und J. Keßler empfehlen zur Trennung von primären und sekundären Aminbasen die Benzolsulfochloridmethode (Ber. **38**, 906; 1905).

15. Äthylanilin.

Wird salzsaures Anilin mit Äthylalkohol erhitzt, so entsteht der Hauptmenge nach Monoäthylanilin. Erst durch nochmalige Behandlung dieser Base mit Chlor- oder Bromäthyl wird Diäthylanilin erhalten.

a) Monoäthylanilin $C_6H_5NHC_2H_5$ bildet eine farblose bei 204° siedende Flüssigkeit von 0,954 spez. Gewicht bei 18°. Durch salpetrige Säure wird es in ein ölartiges Nitrosamin, durch Essigsäureanhydrid in ein Acetylderivat übergeführt.

b) Diäthylanilin $C_6H_5N(C_2H_5)_2$. Farblose, bei 213,5° siedende Flüssigkeit von 0,939 spez. Gew. bei 18°.

Für seine Untersuchung sind einerseits Siedepunkt und spez. Gew., andererseits das Verhalten gegen Essigsäureanhydrid maßgebend.

Auch hier läßt sich ein Gehalt an Monoäthylanilin durch die beim Mischen mit Essigsäureanhydrid eintretende Temperaturerhöhung nachweisen.

Vaubel (Chem.-Ztg. 17, 466; 1893) empfiehlt folgendes Verfahren. Nach Ermittlung des Anilingehaltes nach Reverdin und de la Harpe mit R-Salz (s. S. 623) werden 25 ccm des zu untersuchenden Öles mit

I.

Zusammengemischt			Zugefügt: Essigsäureanhydrid	Erwärm.	Differenz	Diff. für je 4 % Monoäthylanilin
Xylol ccm	Monoäthylanilin ccm	Diäthylanilin ccm	ccm	°C		
50	25	0	25	68.3		
50	24	1	25	65.2	3.1	3.1
50	23	2	25	62.7	2.5	2.5
50	22	3	25	59.6	3.1	3.1
50	21	4	25	56.7	2.9	2.9
50	20	5	25	54.2	2.5	2.5
50	19	6	25	51.5	2.7	2.7
50	18	7	25	48.8	2.7	2.7
50	15	10	25	41.3	7.5	7.5
50	10	15	25	26.9	14.4	2.9
50	5	20	25	12.4	14.5	2.9
50	4	21	25	9.4	3.0	3.0
50	3	22	25	6.3	3.1	3.1
50	2	23	25	3.3	3,0	3.0
50	1	24	25	steigt langsam auf 40.3	3.1	3.1
50	0	25	25	—2.9	3.2	3.2

II.

Zusammengemischt			Zugefügt Essigsäureanhydrid	Erwärm.	Differenz	Diff. für je 4 % Anilin
Xylol ccm	Anilin ccm	Diäthylanilin ccm	ccm	°C		
50	25	0	25	98.5		
50	24	1	25	94.8	3.7	3.7
50	20	5	25	86.5	8.3	2.1
50	15	10	25	67.0	19.5	3.9
50	10	15	25	44.6	22.4	4.5
50	5	20	25	21.8	22.8	4.6
50	4	21	25	17.0	4.8	4.8
50	3	22	25	12.5	4.5	4.5
50	2	23	25	7.5	5.0	5.0
50	1	24	25	2.4	5.1	5.1
50	0	25	25	—2.9	5.3	5.3

50 ccm Xylol gemischt und mit 25 ccm Essigsäureanhydrid von gleicher Temperatur versetzt. Beim Zusammenbringen des Öles mit dem Xylol findet eine Temperaturerniedrigung statt, die natürlich erst ausgeglichen sein muß, ehe der Zusatz des Anhydrids erfolgen kann. Von der genau beobachteten Temperaturerhöhung wird diejenige abgezogen, die ein Gemisch von Diäthylanilin und Anilin (zusammen 25 ccm) liefern würde, das so viel Anilin enthält, als in dem betreffenden Öle gefunden worden ist. Z. B. bei 8 % Anilin die Temperaturerhöhung, die für $^8/_4$ = 2 Anilin und $^{92}/_4$ = 23 Diäthylanilin zu beobachten ist, nämlich 7,5° C. Der Rest der Temperaturerhöhung wird durch das Monoäthylanilin hervorgerufen. Durch Interpolieren ist aus der Tabelle leicht der Monoäthylanilingehalt zu bestimmen.

Das Diäthylanilin dient zur Darstellung von Brillantgrün, von Äthylviolett usw.

16. Diphenylamin [$(C_6H_5)_2NH$] (s. a. Bd. III, S. 116).

Das Diphenylamin bildet in reinem Zustande farblose blumenartig riechende Blätter vom Schmelzpunkt 54° und Siedepunkt 310°. Es ist eine sehr schwache Base, deren Salze schon durch Wasser zersetzt werden, löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. Mit Essigsäureanhydrid erwärmt, gibt es ein bei 103° schmelzendes Acetylderivat; salpetrige Säure erzeugt ein Nitrosamin. Rauchende Salpetersäure bewirkt unter heftiger Einwirkung die Bildung von Hexanitrodiphenylamin. Mit Oxalsäure oder Chlorkohlenstoff erhitzt, bildet es einen prachtvoll blauen Farbstoff (Diphenylaminblau). Salpetersäurehaltige Schwefelsäure färbt es prachtvoll blau.

In der Technik dient es zur Darstellung des Diphenylaminblaus, des Helvetiablaus, von orangegelben Azofarben, des Hexanitrodiphenylamins u. a. m.

Das Diphenylamin des Handels soll ziemlich farblos, nicht schmierig sein, keinen unangenehmen Geruch besitzen, den richtigen Schmelzpunkt zeigen, sich an der Luft nicht schnell bräunen und in pulverisiertem Zustande mit Chlorkalklösung geschüttelt nicht violett werden (Anilin). Es wird durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Anilin auf 230° unter Druck dargestellt.

17. Methyldiphenylamin [$(C_6H_5)_2N \cdot CH_3$].

Bei 282° siedende dickliche Flüssigkeit von schwachem Basencharakter. Seine Salze werden sehr leicht durch Wasser zerlegt. Durch Salpeterschwefelsäure wird es violett gefärbt. Oxalsäure und Chlorkohlenstoff führen es ebenso wie das Diphenylamin in blaue Farbstoffe über. Das Methyldiphenylamin wird durch Erhitzen von salzsaurem Diphenylamin mit Methylalkohol in geschlossenen Gefäßen auf 250 bis 300° dargestellt.

18. Naphtylamine $[C_{10}H_7 . NH_2]$.

1. α-Naphtylamin. Bildet im reinen Zustande farblose, bei 50° schmelzende Blättchen von unangenehmem Geruch. Es sublimiert leicht und siedet bei 300°. In Wasser ist es schwierig, in Alkohol und Äther leicht löslich. An der Luft bräunt es sich. Als ziemlich starke Base verbindet es sich mit Säuren zu gut krystallisierbaren Salzen. Letztere sind weit schwieriger löslich als die den Basen der Benzolreihe zugehörigen. Mit Eisessig behandelt, gibt es ein bei 159° schmelzendes Acetylderivat.

Technisches α-Naphtylamin bildet fast farblose, höchstens an der Oberfläche bräunlich gefärbte Kuchen. Es soll annähernd den richtigen Schmelzpunkt zeigen und sich in warmer verdünnter Salzsäure ohne Hinterlassung öliger Schmieren ziemlich klar lösen. Die Lösung von salzsaurem α-Naphtylamin gibt mit Eisenchlorid und andern Oxydationsmitteln einen violetten Niederschlag. Salpetrige Säure und deren Salze bewirken in nicht zu saurer Lösung einen braunroten Niederschlag von Amidoazonaphtalin. Ist die Lösung sehr sauer, so bildet sich nur Diazonaphtalin. Das α-Naphtylamin wird aus dem Naphtalin in analoger Weise gewonnen wie das Anilin aus dem Benzol.

2. β-Naphtylamin unterscheidet sich von dem vorigen durch den weit höheren Schmelzpunkt sowie durch das Fehlen des unangenehmen Geruches. Es bildet im reinen Zustande bei 112° schmelzende, farb- und geruchlose Blättchen, die leicht sublimieren, bei 294° sieden, sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Äther lösen. Es bräunt sich an der Luft nicht. Mit Essigsäure gibt es ein bei 132° schmelzendes Acetylderivat. Seine Salze sind gut krystallisierbar, ebenfalls schwer löslich. In ihrer Lösung erzeugen Oxydationsmittel keine charakteristische Farbenreaktion. Salpetrige Säure gibt darin einen ziegelroten Niederschlag von β-Amidoazonaphtalin, in sehr sauren Lösungen entsteht gleichfalls nur die Diazoverbindung.

Das technisch dargestellte Produkt bildet gewöhnlich harte, zuzusammengeschmolzene Massen. Es soll nicht nach α-Naphtylamin riechen, annähernd den richtigen Schmelzpunkt zeigen und sich möglichst vollständig in verdünnter Salzsäure lösen. Als Verunreinigungen kommen Naphtol und Dinaphtylamin vor, die sich durch die Unlöslichkeit in verdünnter Salzsäure verraten.

Das β-Naphtylamin wird durch Erhitzen von β-Naphtol mit Ammoniak oder von Naphtolnatrium mit Salmiak auf Temperaturen über 200° dargestellt.

Äthyl-α-Naphtylamin. Die Base ist an der Luft stahlblau im auffallenden Licht, im durchfallenden bräunlichrot (Bamberger und Helwig, Ber. 22, 1311; 1889). Spez. Gewicht 1,073 bei 18° (Vaubel, Chem.-Ztg. 27, 278; 1903).

Siedeverhältnisse:

bis	292°	10,0	ccm	bei 745 mm Barometerstand.
-	302	9,5	-	
-	304	9,5	-	
-	306	3,0	-	
-	308	7,0	-	
-	310	21,0	-	
-	314	7,0	-	
-	316	9,0	-	
-	318	6,0	-	
-	320	5,0	-	
-	323	10,0	-	
	Rest	3,0	-	
		100,0	ccm	

Äthyl-β-naphtylamin stellt frisch destilliert ein wasserhelles zähflüssiges Liquidum dar, das sich an der Luft bald oberflächlich bräunt. Erstarrt nicht im Kältegemisch; siedet unzersetzt bei 315—316°. Siedepunkt 305° bei 716 mm, 191° bei 25 mm (Bamberger und Müller, Ber. 22, 1297; 1889). Spez. Gew. 1,062 bei 18° (Vaubel, Chem.-Ztg. 27. 278; 1903) Siedeverhältnisse:

bis	322°	12	ccm	bei 745 mm Barometerstand.
-	324	4	-	
-	328	14	-	
-	330	8	-	
-	334	8	-	
-	336	50	-	
	Rest	4	-	
		100	ccm	

Zur Gehaltsbestimmung der beiden Äthylnaphtylamine empfiehlt Vaubel die Bromierungsmethode.

Diese Körper bzw. deren Sulfonsäuren finden Verwendung bei der Herstellung von Farbstoffen.

19. Naphtylphenylamin [$C_{10}H_7NHC_6H_5$].

Die α-Verbindung, die durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit α-Naphtylamin oder von α-Naphtol mit Anilin oder Anilinchlorhydrat entsteht, findet gegenwärtig zur Darstellung des Viktoriablaus u. a. Verwendung. Die reine Verbindung schmilzt bei 62° und siedet bei 335° unter einem Druck von 258 mm. bei 226° unter einem Druck von 15 mm. Sie ist eine sehr schwache Base. Das Handelsprodukt bildet meist schwach bräunlich gefärbte Kuchen. Über seine Brauchbarkeit entscheidet der Schmelzpunkt und das äußere Ansehen.

Phenyl-β-Naphtylamin entsteht beim Erhitzen von β-Naphtol mit salzsaurem Anilin oder von β-Naphtol mit Anilin und Chlorzinkammoniak, schmilzt bei 107,5—108° und siedet bei 395—395,5°.

20. Phenylendiamine [$C_6H_4(NH_2)_2$].

a) Metaphenylendiamin.

Diese Base schmilzt bei 63°, siedet bei 287° und ist in Wasser leicht löslich. Das m-Phenylendiamin wird durch Reduktion des m-Dinitrobenzols dargestellt und findet vielfach direkt in Lösung Verwendung. Hie und da kommt das zweisäurige Chlorhydrat in den Handel, läßt aber häufig mit Bezug auf Reinheit zu wünschen übrig. Es soll nicht zu dunkel gefärbt und dessen wäßrige Lösung möglichst klar sein. Metaphenylendiamin findet zur Darstellung des „Bismarckbraun“, des „Chrysoidin“ und anderer Farbstoffe Verwendung.

Das zu demselben Zweck benutzte m-Toluylendiamin (aus Dinitrotoluol dargestellt) wird ebenfalls meistens als wäßrige Lösung direkt weiter verarbeitet.

b) Paraphenylendiamin.

Schmelzpunkt 147°, Siedepunkt 267°, wird durch Reduktion des Paranitranilins oder des Amidoazobenzols dargestellt. Das Paraphenylendiamin findet gegenwärtig zur Darstellung wasserlöslicher Induline Verwendung und kommt als freie Base in den Handel. Es bildet in der Regel dunkelbraune bis schwarze Krystallkuchen. Wenn das Produkt auch oberflächlich stets gefärbt ist, so sollen doch die Stücke auf frischem Bruch eine möglichst helle Färbung zeigen und sich vollständig in heißer verdünnter Salzsäure lösen. Der Körper soll annähernd den richtigen Schmelzpunkt besitzen.

Zum Nachweis von p-Phenylendiamin empfiehlt H. Blau (Zeitschr. d. allg. Österr. Apoth.-Ver. **1906**; Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 1098; 1906) die Ligninreaktion. Lösungen von p-Phenylendiamin erzeugen auf Holz oder holzfaserhaltigen Stoffen ziegelrote Färbungen, die durch Säuren, besonders Essigsäure, verstärkt, durch Alkali aber verhindert werden. Die Farbe ist wochenlang beständig. Die Reaktionsgrenze liegt zwischen 1 % und 0,002 ‰.

Zur Unterscheidung der Chlorhydrate von Meta- und Paraphenylendiamin setzt man nach L. Cunasse (Ann. chim. appl. 4, 156) zu einer wäßrigen Lösung von m-Phenylendiaminchlorhydrat einige Tropfen einer durch Essigsäure angesäuerten 1 proz. Lösung von Acetaldehyd in 50 proz. Alkohol, erwärmt und läßt wieder erkalten. Es entsteht eine prachtvolle Gelbfärbung mit starker grüner Fluoreszenz. Das Chlorhydrat des p-Phenylendiamins gibt ein Orangerot ohne Fluoreszenz.

Als „Ursol D“ kommt p-Phenylendiamin zum Färben von Pelzwerk usw. in den Handel. „Paramin“ (B) ist ebenfalls p-Phenylendiamin, das zur Erzeugung von Paraminbraun auf der Faser bestimmt ist. Das Parabraun kann durch Zusatz von Aminophenolen (Fuscamin G (B)) nuanciert werden.

„Diphenylschwarzbase“ (H) ist ein phenyliertes p-Phenylendiamin (p-Amidodiphenylamin), das zur Herstellung des Diphenylschwarz auf der Faser dient.

21. Benzidin [$C_{12}H_8(NH_2)_2$], o-Tolidin [$C_{14}H_{12}(NH_2)_2$] und Dianisidin [$C_{12}H_6(OCH_3)_2(NH_2)_2$].

Diese Paradiamidoderivate finden zur Darstellung substantiver Baumwollfarbstoffe eine ausgedehnte Verwendung.

Das Benzidin stellt im freien Zustande farblose, bei 122° schmelzende Blättchen dar; Tolidin schmilzt bei 128°.

Beide bilden schwer lösliche schwefelsaure Salze, die (früher meistens in Form einer Paste) das Handelsprodukt darstellten. Jetzt werden in der Regel die durch Vakuumdestillation gereinigten Basen fabriziert. Für die quantitative Bestimmung des Reingehalts dieser Produkte ist die Titration mit Natriumnitritlösung maßgebend (siehe den Artikel: Natriumnitrit).

Die Titration muß in verdünnter und ziemlich stark saurer Lösung bei ca. 5—10° geschehen; nach dem Zusatz von Nitritlösung darf die Tüpfelprobe nicht zu schnell vorgenommen werden, da die Umwandlung der festen Sulfate in den Diazokörper nicht besonders rasch vor sich geht. Zu 1 Teil Benzidin setzt man 200 Teile Wasser und ca. 20 Teile konz. Salzsäure.

Für die Beurteilung der Basen ist außerdem das Aussehen, der Schmelzpunkt, die vollständige Löslichkeit in verdünnter Salzsäure sowie ein etwaiger Aschengehalt (Zinkgehalt) zu berücksichtigen.

Benzidinbase soll nicht unter 125° (W. Vaubel, Zeitschr. f. analyt. Chem. 35, 163; 1896), Tolidinbase nicht unter 120° schmelzen.

In Fällen, wo diese Substanzen durch andere Basen verunreinigt sind, die durch das Nitrit mittitriert werden, gibt diese Bestimmungsmethode kein brauchbares Resultat. Zur Ermittlung der verunreinigenden Basen wird die salzsaure Lösung von Benzidin und Tolidin mit Schwefelsäure oder einem wasserlöslichen Sulfat versetzt, wodurch beide Basen als Sulfat gefällt werden, und im Filtrat die verunreinigenden Basen mittels Nitrit bestimmt. (Diese Methode gibt nur annähernde Werte, denn die Löslichkeit des Benzidin- bzw. Tolidinsulfats in Wasser wird durch Zusatz von Salzsäure bedeutend erhöht.)

Eine andere Methode zur Bestimmung des Benzidins und Tolidins gründet sich auf das Verhalten neutraler wäßriger Lösungen der Chlorhydrate dieser Basen zu Jodlösung; es bilden sich Monojodderivate (Roesler und Glasmann, Chem.-Ztg. 27, 986; 1903). Das Ende der Reaktion (Jodüberschuß) wird mittels Stärkepapier oder Stärkelösung (Tüpfelprobe) erkannt. (Vaubel hat keine brauchbaren Resultate erhalten; s. Zeitschr. f. Farben- und Textil-Chemie **1904**, 115. Die auf Veranlassung des Verfassers ausgeführten Versuche decken sich mit den Erfahrungen Vaubels).

Beachtenswerte Mitteilungen über die maßanalytische Bestimmung der Sulfate des Benzidins und o-Tolidins durch Titration mit Natronlauge in Gegenwart von Phenolphtalein machen J. Biehringer und W. Borsum (Chem.-Ztg. 30, 721; 1906.)

Als Azophorblau D kommt das o-Dianisidin in Form seiner Tetrazoverbindung gemischt mit schwefelsaurer Tonerde in den Handel. Zu dessen Untersuchung müssen Probefärbungen oder Druckproben ausgeführt werden.

Benzidin, Tolidin und Dianisidin werden durch Reduktion von Nitrobenzol bzw. Orthonitrotoluol und Orthonitroanisol mit Zinkstaub und Alkalilauge, Lösen der entstandenen Hydrazoverbindung in Salzsäure (Umlagerung) und Fällen der Basen mit Schwefelsäure als Sulfate usw. dargestellt.

22. Nitraniline [$C_6H_4 . NO_2 . NH_2$].

Die Meta- und die Paraverbindung kommen gegenwärtig in den Handel und finden zur Darstellung von Azofarbstoffen und von Nitranilinrot auf der Faser Verwendung.

1. m-Nitranilin entsteht durch partielle Reduktion des Dinitrobenzols. Gelbe, flache, bei 114° schmelzende Nadeln, siedet bei 285°, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und bildet mit Säuren keine beständigen Salze.

Die Diazoverbindung des m-Nitranilins kommt in fester Form unter der Bezeichnung Azophororange MN in den Handel.

2. p-Nitranilin. Gelbe Prismen mit violettem Flächenschimmer Schmelzpunkt 147°. Das p-Nitranilin entsteht durch Nitrieren des Acetanilids und Abspaltung der Acetylgruppe durch Säuren oder Alkalien.

Beim Eintragen von Anilinnitrat in kalte konzentrierte Schwefelsäure entstehen ungefähr gleiche Mengen der Meta- und Paraverbindung.

Beide Nitraniline lösen sich ziemlich leicht in siedendem, schwierig in kaltem Wasser. In Säuren sind sie leicht löslich.

Der Reingehalt der Handelsprodukte läßt sich mittels der Nitrittitriermethode (siehe Natriumnitrit) bestimmen, doch sind hierbei für jedes Molekül der Base mindestens 4 Äquivalente Salzsäure oder Schwefelsäure zuzusetzen.

E. Blondel [Rev. Gén. mat. color. 1904, 65; Chem.-Ztg. 28, Rep. 85; 1904, s. Färbetafel Nr. 7 vom 1. April 1904 (Rev. Gén. mat. color.)] empfiehlt die Färbemethode zur Prüfung der Reinheit des p-Nitranilins; sie läßt noch 1½ Proz. o-Nitranilin darin mit Leichtigkeit an dem Unterschied der Nuance erkennen. Man diazotiert die zu prüfende Base vergleichend mit einem p-Nitranilin von bester Reinheit und nimmt mit β-Naphtol präparierte Baumwolle durch die Diazolösung, spült, trocknet und vergleicht die Färbungen. Hierbei ist besonders darauf zu achten, daß die Basen vollständig diazotiert werden.

Zum Nachweis von m-Nitranilin im p-Nitranilin behandelt man nach Liebmann (J. Soc. Chem. Ind. 16, 294) 0,25 g p-Nitranilin in einem Ventilgefäß mit Salzsäure und Zinkstaub, bis die Lösung farblos geworden ist, filtriert und verdünnt auf 250 ccm. Wenn man 10 ccm dieser Lösung auf 50 ccm verdünnt und mit 1—2 Tropfen einer verdünnten Lösung von Natriumnitrit versetzt, so entsteht nur

eine schwache Gelbfärbung. Enthält aber das p-Nitranilin etwas m-Nitranilin, so tritt infolge der Bildung von Bismarckbraun Bräunung der Lösung ein.

In Form seiner Diazo- (bzw. Isodiazo-) Verbindung bildet das p-Nitranilin den wirksamen Bestandteil mehrerer Handelsprodukte, die zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser (Paranitranilinrot oder Nitrosaminrot) und zur Nachbehandlung (für die sogen. Nitrol- und Nitrazolfarben) in der Färberei und teilweise auch in der Druckerei gebraucht werden.

Azophorrot, ein gelbliches Pulver, ist saures Paranitrodiazobenzolsulfat, das durch Zusatz von entwässerter schwefelsaurer Tonerde in feste Form übergeführt ist.

Paranitrodiazobenzolrot stellt wahrscheinlich das α-naphtalinsulfosaure Salz des Paranitrodiazobenzols dar, und im Nitrosaminrot, einer 25 proz. hellbraunen Paste, liegt das Natriumsalz des Paranitroisodiazobenzols (des Nitrosamins) vor. Die Wertbestimmung dieser Produkte geschieht durch Vornahme von Druck- oder Färbeproben.

23. Phenol (Carbolsäure) [$C_6H_5 . OH$].

Reines Phenol bildet eine farblose, bei 42^0 schmelzende Krystallmasse; ganz geringe Mengen an Verunreinigungen, z. B. eine Spur Wasser, drücken den Schmelzpunkt bedeutend herunter. Das Phenol hat einen eigentümlich scharfen Geruch, siedet bei 181,5^0, hat ein spez. Gewicht von 1,066 und löst sich in etwa 15 Teilen Wasser. Phenol vermag ebenfalls Wasser aufzunehmen und verliert dadurch schließlich die Eigenschaft zu krystallisieren. Wässerige Phenollösungen färben sich mit Eisenchlorid violett (Ferrisalzbildung; Raschig, Zeitschr. f. angew. Chemie 20, 2065; 1907) und geben mit Bromwasser einen gelblich-weißen Niederschlag von Tribromphenol. Durch Salpetersäure wird das Phenol je nach dem Grade der Konzentration in Mono-, Di- oder Trinitrophenol übergeführt. Mit Oxalsäure und Schwefelsäure erhitzt, bildet es einen roten Farbstoff (Rosolsäure).

Ausführliches über die Prüfung und Bestimmung des Phenols Bd. III, S. 434 ff. Vgl. ferner „Über ein neues Reagens auf Phenolverbindungen“ von G. Candussio (Chem.-Ztg. 24, 299; 1900).

Das Phenol dient in der Farbentechnik zur Herstellung der Pikrinsäure, der Rosolsäure und von Azofarbstoffen.

In der Technik kommt gewöhnlich die sogen. „weiße krystallisierte Carbolsäure“ zur Verwendung. Diese schmilzt etwa gegen 30^0 und siedet zwischen 183 und 186^0.

24. Kresole [$C_7H_7 . OH$].

Es existieren drei isomere Kresole:

1. Orthokresol. Farblose, bei 30^0 schmelzende Krystallmasse. Siedepunkt 190,8^0. Bildet bei längerem Schmelzen mit Kalihydrat Salicylsäure.

2. Metakresol. Farblose, bei 202,8° siedende Flüssigkeit. Geht in der Kalischmelze in Metaoxybenzoesäure über.

3. Parakresol. Farblose Prismen vom Schmelzpunkt 36°; Siedepunkt 201,8°. In Wasser schwer löslich, gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Schmelzendes Kali verwandelt es in Paraoxybenzoesäure.

Das aus dem Steinkohlenteer gewonnene Kresol ist hauptsächlich ein Gemenge von Ortho- und Parakresol und enthält meistens noch höhere Homologen.

Über seine Prüfung vgl. Bd. III, S. 435 ff.

25. Naphtole [$C_{10}H_7 . OH$].

α- und β-Naphtol finden eine ausgedehnte technische Verwendung. Namentlich ist das β-Naphtol durch die Entdeckung der Azofarbstoffe zu einem sehr wichtigen Material für die Farbenindustrie geworden.

1. α-Naphtol. Bildet farblose, bei 94° schmelzende Nadeln. In kaltem Wasser ist es wenig, in heißem etwas leichter, in Alkohol, Äther und Benzol sehr leicht löslich. Kaustische Alkalien lösen es leicht und bilden damit krystallinische Phenolate, aus denen das Naphtol jedoch schon durch Kohlensäure oder Salmiak gefällt wird.

Das α-Naphtol läßt sich bei 278—280° unter geringer Zersetzung destillieren. Das technische Produkt stellt geschmolzene krystallinische Massen dar, deren Schmelzpunkt gewöhnlich etwas niedriger ist, als oben angegeben, und die nicht frei von β-Naphtol sind.

Für die Untersuchung gilt im allgemeinen das unten beim β-Naphtol Gesagte. (S. auch Bd. III, S. 978).

Es findet hauptsächlich für die Herstellung des Dinitronaphtols und dessen Sulfonsäuren und zur Darstellung von Azofarbstoffen Verwendung.

2. β-Naphtol. Bildet im reinen Zustande farblose, bei 128° schmelzende Blättchen, siedet unter geringer Zersetzung bei 285 bis 290° und sublimiert schon bei viel niedrigerer Temperatur. Es löst sich schwer in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Benzol und Äther. Gegen Alkalien verhält es sich dem α-Naphtol analog.

Das technische Produkt bildet meistens fast farblose, geschmolzene Massen von blättrig-krystallinischer Textur und ist in der Regel von großer Reinheit. Vor allem ist bei seiner Untersuchung auf den Schmelzpunkt sowie auf das äußere Ansehen Rücksicht zu nehmen. Es soll möglichst farblos sein und sich an der Luft nicht bräunen. Außerdem soll es sich bis auf einen sehr geringen Rückstand in verdünnter Alkalilauge zu einer wenig gefärbten Flüssigkeit lösen. S. Bd. III, S. 979.

Auch ist auf einen Wassergehalt Rücksicht zu nehmen, der sich am leichtesten durch beginnende Destillation einer größeren Menge quantitativ feststellen läßt.

Zur Unterscheidung der Naphtole und Erkennung in Gemischen kommen folgende Methoden in Betracht.

E. Leger (Bull. soc. chim. Paris 17, 546) benutzt Natriumhypobromit. Man bereitet sich eine kalt gesättigte wäßrige Lösung des zu untersuchenden Körpers, indem man ihn in einem Mörser mit Wasser zerreibt und die Emulsion nach einigem Stehen filtriert. Die Hypobromitlösung wird aus 30 ccm Natronlauge von 36° Bé mit 100 ccm Wasser und 5 ccm Brom bereitet. 10 ccm der wäßrigen Naphtollösung werden mit einigen Tropfen Hypobromit versetzt. In α-Naphtollösung entsteht eine schmutzig violette Fällung (die Reaktion ist sehr empfindlich): in β-Naphtollösung nimmt man eine gelbe Färbung wahr, die nach und nach grünlich wird und wieder ins Gelbliche übergeht; in verdünnteren β-Naphtollösungen verschwindet die gelbe Farbe bald beim Schütteln (ist weniger empfindlich als die α-Naphtolreaktion).

Versetzt man die gesättigte wäßrige Lösung beider Naphtole mit dem gleichen Volumen Wasser und 2 Tropfen Hypobromit und schüttelt, so tritt die β-Naphtolreaktion nicht auf, wohl aber die α-Naphtolfärbung.

Auf diese Art läßt sich leicht 1 % α-Naphtol in β-Naphtol nachweisen. Die Lösungen müssen jeweils frisch bereitet werden.

Nach Liebmann (Journ. Soc. Chem. Ind. 16, 294) löst man zum Nachweis geringer Mengen von α-Naphtol in β-Naphtol 0,144 g der Substanz in einem graduierten Zylinder in 5 ccm reinem Alkohol und gibt 15 ccm Toluol zu; 0,14 g p-Nitranilin werden in 9 ccm verdünntem H Cl gelöst, in einer Kältemischung gekühlt, mit 1 ccm Normalnitritlösung diazotiert und zur Naphtollösung gegossen. Man schüttelt, gibt etwas Wasser zu, scheidet die beiden Schichten im Scheidetrichter, schüttelt die Toluollösung mit 5 ccm Natronlauge und vergleicht die Färbung mit der Farbe von Lösungen, die auf gleichem Wege aus β-Naphtol mit bekanntem Gehalt an α-Naphtol dargestellt worden sind. Die Lösungen verändern ihre Farbe beim Aufbewahren, müssen also jedesmal frisch bereitet werden. Es gelingt, auf diesem Wege Gehalte an α-Naphtol bis herab zu 0,01 g zu bestimmen.

G. Jorissen (Chem.-Ztg. 26, Rep. 215; 1902; Ann. chim. anal. appliq. 1902, 7, 217) versetzt eine Probe des zu prüfenden Naphtols in einem Reagenzglase mit 2 ccm einer Jodjodkaliumlösung (von der Konzentration des allgemein verwendeten Alkaloidreagens) und einem Überschuß einer wässrigen Natronlauge. β-Naphtol gibt hierbei eine nicht gefärbte, klare Flüssigkeit, während α-Naphtol eine stark violette, trübe Flüssigkeit liefert. Enthält das β-Naphtol α-Naphtol, so erhält man nach Zusatz des genannten Reagens eine schwächer oder stärker violett gefärbte Flüssigkeit.

Volcy-Boucher (Ann.chim.analyt.appl. 13, 335; Chem. Zentralbl. 1908, II, 1381) empfiehlt die Anwendung von Alkalicyaniden in Gegenwart von Kupfersalzen. Löst man 0,5 g Naphtol in einem Reagenzglas in möglichst wenig 45 proz. Alkohol, setzt 2 ccm einer 10 proz. Lösung von Kupfersulfat hinzu und sodann unter Umschütteln 4 ccm einer frischen, ebenfalls 10 proz. Lösung von Kaliumcyanid, so bildet sich bei α-Naphtol ein violettroter, bei β-Naphtol ein gelber Niederschlag. Wenn man die Niederschläge durch Zusatz von möglichst wenig Alkohol

löst, so erhält man violettrote bzw. goldgelbe klare Lösungen. Bei Gegenwart von α-Naphtol in β-Naphtol ist die Färbung rötlich, bei geringen Mengen rotgelb. Die Reaktion ist sehr empfindlich; der Nachweis der Naphtole allein gelingt schon bei Verdünnungen von 1 : 500 000, der von α-Naphtol in β-Naphtol bei 1 : 2000, vorausgesetzt, daß stets genau nach Vorschrift gearbeitet wird.

Die acidimetrische Bestimmung von α- und β-Naphtol nach F. W. Küster (Ber. 27, 1101; 1894) beruht auf der Bildung schwer löslicher Pikrinsäureverbindungen. Digeriert man eines der Naphtole mit einer gemessenen Menge einer bei Zimmertemperatur nahezu gesättigten wäßrigen Pikrinsäurelösung auf dem Wasserbade, so verschwindet allmählich die fragliche Substanz, und an ihrer Stelle scheidet sich fast immer so gut wie quantitativ die äquivalente Menge der molekularen Pikrinsäureverbindung ab. Durch Titration mit $^1/_{10}$ normalem Barytwasser und Phenolphtalein (oder Lackmoid) als Indikator läßt sich die Menge der Pikrinsäure in der ursprünglich angewandten wäßrigen Lösung wie auch in einem aliquoten Teile des Filtrates vom Pikrat und aus den gefundenen Werten die Pikrinsäure, die in den Niederschlag übergegangen ist, bestimmen. Eine einfache Multiplikation mit dem fraglichen Äquivalenzfaktor gibt dann die gefundene Menge Naphtol.

Da das Digerieren auf dem Wasserbade in hermetisch verschlossenen Gefäßen vorgenommen werden muß, kann man auf folgende Art operieren.

Die zu untersuchende Substanz kommt mit der abgemessenen Pikrinsäurelösung von bekanntem Gehalt in eine Kochflasche, die so groß zu wählen ist, daß sie bis zum Halse angefüllt ist. Bei der Bemessung der Pikrinsäurelösung ist zu beachten, daß die für die Zimmertemperatur gesättigte Lösung etwa $^1/_{20}$ normal ist, und daß nach vollendeter Umsetzung noch ein genügender Überschuß von Pikrinsäure in Lösung verbleiben muß, da nur in diesem Falle die Bildung der Molekularverbindung quantitativ erfolgt. Die Flasche muß genügend stark sein, so daß sie ohne Gefahr leer gepumpt werden kann. Sie wird mit einem guten Kautschukpfropfen geschlossen, durch dessen Durchbohrung eine etwa 7 cm lange Röhre geht, die ohne große Mühe verschoben werden kann und am anderen Ende zugeschmolzen ist. Etwa $1^1/_2$ cm oberhalb dieses Endes ist ein kleines seitliches Loch eingeblasen, so daß die Flasche durch dieses hindurch ausgepumpt werden kann, wenn die Rohe tief genug eingeschoben ist. Nach vollendetem Evakuieren zieht man, während die Pumpe noch wirkt, die Röhre so weit empor, daß das zugeschmolzene Ende mit der unteren Fläche des Stopfens abschneidet, wodurch die Kommunikation des Flascheninnern mit der Umgebung unterbrochen wird. Paßt alles gut, und hat man Stopfen und Röhre beim Einsetzen schwach angefeuchtet, so hält die Flasche die Leere tagelang unverändert.

Ist die Umsetzung vollendet, so läßt man abkühlen und am besten noch über Nacht stehen. Vor dem Öffnen der Flasche läßt man durch Hinunterschieben der Röhre Luft eindringen.

(Da Pikrinsäure-β-Naphtol in Wasser löslich ist, muß man bei Berechnung der Resultate berücksichtigen, daß aus je 100 ccm Pikrinsäurelösung durchschnittlich zirka 0.0075 g β-Naphtol nicht zur Ausscheidung gelangen.)

Diese Methode ist auch für die Bestimmung von Naphtalin und anderer Kohlenwasserstoffe geeignet.

Zur Titration des β-Naphtols kann auch das jodometrische Verfahren von J. Messinger und G. Vortmann (Ber. 23, 2754; 1890, siehe Bd. III, S. 448) befolgt werden. Da der Wirkungswert des Jods gegen β-Naphtol mit der Konzentration der Naphtollösung wechselt, so ist die von F. W. Küster (Ber. 27, 1905; 1894) aufgestellte Korrektionstabelle anzuwenden, mit deren Hilfe man richtige Zahlen erhält.

Die Naphtole werden durch Schmelzen der entsprechenden Naphtalinsulfonsäuren mit Natronhydrat dargestellt.

Die beiden Naphtole bilden eine Reihe von Sulfonsäuren, von denen verschiedene den Zwecken der Farbstoffabrikation dienen. Einzelne finden sich auch im Handel.

(Über die Untersuchung von Naphtolsulfonsäuren siehe S. 638.)

26. Resorcin [$C_6H_4(OH)_2$].

Das reine Resorcin bildet farblose durchsichtige rhombische Krystalle vom Schmelzpunkt 110°. Es destilliert unter partieller Zersetzung bei 271°, löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Äther, ziemlich schwierig in heißem Benzol. Seine wäßrige Lösung besitzt einen süßlichen Geschmack und wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt. Erhitzt man Resorcin mit Phtalsäureanhydrid bis gegen 200°, so löst sich die Schmelze in schwacher Alkalilauge oder Ammoniak mit prachtvoll grüner Fluoreszenz (Fluorescein).

Das Resorcin des Handels ist ziemlich rein. Stellt es eine wenig gefärbte, trockene Krystallmasse dar, die sich an der Luft nicht bräunt, so ist dies die beste Garantie für seine Reinheit. Es soll außerdem den richtigen Schmelzpunkt zeigen, sich in Wasser klar mit nur geringer Färbung lösen und nicht oder doch nur schwach nach Phenol riechen. Ein Wassergehalt ist durch Trocknen einer zerriebenen Probe über Schwefelsäure festzustellen. Es dient in der Farbentechnik hauptsächlich zur Darstellung der Eosinfarbstoffe, von Metamidophenolderivaten, hin und wieder auch von Azofarbstoffen.

Das Resorcin entsteht durch Schmelzen der Benzoldisulfonsäuren mit Natronhydrat. Es wird nach dem Ansäuern der Schmelze mit Äther oder Amylalkohol ausgeschüttelt und durch Destillation im Vakuum gereinigt.

27. Sulfanilsäure (p-Amidobenzolsulfonsäure) [$C_6H_4 . NH_2 . SO_3H$].

Die Sulfanilsäure ist das Ausgangsprodukt für die Darstellung zahlreicher Azofarbstoffe; sie wird auch zur Herstellung der Paraphenylhydrazinsulfonsäure verwendet.

Sie bildet im reinen Zustande farblose, wasserhaltige Krystalle, die über 100° verwittern und wasserfrei werden. In kaltem Wasser ist sie wenig, in heißem verhältnismäßig leicht löslich. Mit Alkalien bildet sie leicht lösliche, gut krystallisierende Salze, die durch Salzsäure und Schwefelsäure zersetzt werden. Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure liefert sie Chinon.

Da die Sulfanilsäure eine ziemlich starke Säure ist, so läßt sie sich alkalimetrisch bestimmen. Dabei ist die häufig vorkommende Verunreinigung mit freier Schwefelsäure zu berücksichtigen. Man kann diese für die Titration dadurch unschädlich machen, daß man die abgewogene Substanz mit Chlorbaryumlösung befeuchtet und auf dem Wasserbade die in Freiheit gesetzte Salzsäure verjagt. Man löst alsdann in einem gemessenen Volumen von überschüssiger Normallauge auf und titriert mit $^1/_{10}$ Normalsäure zurück. 1 ccm verbrauchter Normallauge entspricht 0.173 g Sulfanilsäure.

Zuverlässiger ist es, die Sulfanilsäure mit Natriumnitrit (siehe: Natriumnitrit) zu titrieren.

Dabei ist ein etwaiger Gehalt an Anilin zu berücksichtigen; ist solches vorhanden, so ist es vor der Titration nach dem Übersättigen mit Alkali durch Wasserdampf abzutreiben.

Die Bestimmung der Sulfanilsäure nach K. Brenzinger (Zeitschr. f. angew. Chem. 9, 131; 1896) gründet sich auf die sehr leichte und glatte Abspaltbarkeit der Sulfongruppe mittels Brom. Diese Methode eignet sich zur Bestimmung der Sulfanilsäure allein und zur Bestimmung in Gemischen neben Metanilsäure.

Bestimmung reiner Sulfanilsäure. $^1/_{10}$ Mol. (17,3 g) wasserfreie Sulfanilsäure wird in einem Liter gelöst. Ist die Lösung alkalisch, so säuert man schwach mit Salzsäure an. 100 ccm dieser Lösung werden so lange mit gesättigtem Bromwasser versetzt, bis durch Jodkaliumstärkepapier ein Bromüberschuß angezeigt wird, der mindestens 15—20 Minuten halten soll. Nach 20 Minuten wird mit reiner Sodalösung schwach alkalisch gemacht; man entfernt auf diese Weise einen Bromüberschuß und erhält auch, namentlich bei unreinen Produkten, eine besser filtrierende Flüssigkeit. Kurzes Anwärmen der alkalischen Lösung erweist sich als zweckmäßig, ist aber nicht unbedingt notwendig. Im Filtrat wird die Schwefelsäure in üblicher Weise bestimmt. Es darf jedoch, namentlich bei Anwesenheit von Metanilsäure, nur heiß gefällt, heiß filtriert und heiß ausgewaschen werden. Ein zwei- bis dreistündiges Stehen in der Wärme genügt völlig.

Bestimmung von Sulfanilsäure in Gegenwart von Metanilsäure geschieht genau wie vorstehend beschrieben.

Enthält eine Substanz nur Para- und Metasäure, und sind keine anderen Verbindungen zugegen, auf die Nitrit einwirken könnte, so ergibt die Diazotierung die Summe beider Säuren. Subtrahiert man hiervon den mit Brom für die Parasäure ermittelten Wert, so erhält man den genauen Gehalt an Metanilsäure. Die Sulfanilsäure kommt als freie Säure oder in Form ihres schön krystallisierbaren Natriumsalzes in

den Handel, das der Formel $C_6H_6NSO_3Na + 2H_2O$ (Mol. Gew. 231) entspricht.

Die Sulfanilsäure wird durch Erhitzen des Anilins mit Schwefelsäure auf 180° erhalten; die isomere Metaamidobenzolsulfonsäure entsteht durch Reduktion der Nitrobenzolsulfonsäure und findet ebenfalls technische Verwendung. Sie unterscheidet sich von der Parasäure durch größere Löslichkeit. Brom wandelt sie in Tribromaninlinsulfonsäure um.

Der Gehalt des Rohproduktes wird am besten durch die Nitrittitration festgestellt. (Siehe auch „Organische Präparate", Bd. III, S. 993.)

28. Naphtionsäure [$HSO_3C_{10}H_6NH_2$].

Diese Sulfonsäure des α-Naphtylamins findet zur Darstellung von Azofarbstoffen ebenfalls starke Verwendung. Sie kommt als solche oder als Natriumsalz in den Handel. Da die Säure in Wasser fast unlöslich ist, kann man durch Ausfällen mit Salzsäure und Wägen des ausgewaschenen Niederschlages den Gehalt des rohen Natriumsalzes ziemlich genau bestimmen.

Sicherer ist aber auch hier die Titration mit Natriumnitrit, die eventuell auch mit der ausgefällten Naphtionsäure vorgenommen werden kann und der Wägung vorzuziehen ist.

Unverändertes Naphtylamin verrät sich durch die Trübung sowie durch den Geruch der alkalischen Lösung; sicherer ist es beim Ausschütteln der letzteren mit Äther zu erkennen.

Man stellt die Naphtionsäure durch Erhitzen des α-Naphtylamins mit Schwefelsäure dar.

Das Natriumsalz enthält 4 Moleküle Krystallwasser.

Für die Gehalts-Bestimmung von Naphtol- und Naphtylaminsulfonsäuren macht Vaubel (Chem.-Ztg. 17, 1265, 1897; 1893) folgende Vorschläge.

Die bisherigen Methoden beruhen teils auf der Diazotierbarkeit der NH_2-Gruppe, teils auf der Kombinationsfähigkeit der Naphtolsulfonsäuren.

Die Gehaltsbestimmung der Naphtolsulfonsäuren ist etwas umständlich und nicht allzu genau. Zu deren Ausführung muß man erst eine Diazolösung von bestimmtem Gehalte darstellen; man wendet hierzu gewöhnlich Paratoluidin oder Xylidin an. Von dieser Diazolösung wird dann so viel zu der mit Soda oder Ammoniak usw. versetzten Naphtolsulfonsäurelösung zugefügt, bis keine kombinierbare Substanz mehr vorhanden ist. Die Prüfung geschieht in der Weise, daß von der zur Ausfällung des Farbstoffes mit Kochsalz versetzten Lösung eine kleine Probe mittels eines Glasstabes auf Filtrierpapier gebracht wird. An den Rand des auf dem Papier sich ausbreitenden Tropfens bringt man dann eine kleine Menge der gleichen oder einer anderen Diazolösung. Findet noch Farbstoffbildung statt, so muß weitere Diazolösung zugesetzt werden, bis der Endpunkt erreicht ist.

Die Methode liefert keine genauen Resultate, da durch das Ausfällen des Farbstoffes mit Kochsalz auch häufig noch kleinere oder

größere Mengen der Naphtolsulfonsäuren ausgefällt werden. Außerdem läßt sich der Gehalt von schwer kombinierbaren Säuren schlecht bestimmen, da hierbei meist sehr konzentrierte Lösungen angewendet werden müssen, und trotzdem die Analyse längere Zeit in Anspruch nimmt.

Die folgende Methode gründet sich auf die Tatsache, daß Oxy- und Amidoverbindungen des Benzols sowie des Naphtalins imstande sind, je nach Umständen ein oder mehrere Atome Brom aufzunehmen, und zwar in Ortho- und Parastellung zur Hydroxyl- oder Amidogruppe, falls sich nicht andere Einflüsse geltend machen. Diese Eigenschaft zeigen auch die Naphtol- und Naphtylaminsulfonsäuren, sobald nicht die Sulfongruppe eine die Aufnahme verhindernde Stellung einnimmt.

Zur Ausführung der Bestimmung bedient man sich einer abgewogenen Menge der unreinen Sulfonsäure in wässeriger Lösung, versetzt diese mit Bromkalium und einer genügenden Menge Schwefelsäure und läßt so viel einer Kaliumbichromatlösung von bestimmtem Gehalt zufließen, bis bleibende Bromreaktion erfolgt. Die Operation wird bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. Die Sulfonsäuren lassen sich hinsichtlich ihrer Aufnahmefähigkeit von Brom in drei Klassen einteilen:

1. Solche, die meist nur ein Atom Brom aufnehmen, und bei denen die Endreaktion deutlich erkannt werden kann;

2. solche, die mehrere Atome Brom aufnehmen, und bei denen die Endreaktion infolge der langsamer erfolgenden Aufnahme des zweiten und dritten Bromatoms nicht genügend leicht zu erkennen ist;

3. solche, die unter oben erwähnten Umständen kein oder nur sehr wenig Brom aufnehmen.

Zur ersten Klasse gehören:

A. Folgende α- und β-Naphtylaminsulfonsäuren:

	NH_2	SO_3H	SO_3H
a) α-Naphtylaminsulfonsäure	1	2	—
b) Naphtionsäure	1	4	—
c) Dahls Disulfonsäure II	1	4	6
d) - - III	1	4	7
e) α-Naphtylamin-δ-disulfonsäure . .	1	4	8
f) Amido-R-Säure	2	3	6
g) p-Monosulfonsäure (2 Br)	2	5	—
	NH_2	NH_2	SO_3H
h) Naphtylendiaminmonosulfonsäure .	1	6	4

B. Folgende α- und β-Naphtolsulfonsäuren:

	OH	SO_3H	SO_3H	SO_3H
a) Nevile - Winthersche Säure	1	4	—	—
b) α-Naphtoldisulfonsäure	1	4	8	—
c) Schäffersche Säure	2	6	—	—
d) F-Säure	2	7	—	—
e) R-Säure	2	3	6	—
f) β-Naphtoltrisulfonsäure . . .	2	3	6	8

(Bei mehreren dieser Säuren, wie 1. 4. 8 und 2. 3. 6. 8. erfolgt die Bromaufnahme ziemlich langsam.)

Zur zweiten Klasse gehören:

A. Folgende α- und β-Naphtylaminsulfonsäuren:

	NH_2	SO_3H	SO_3H
a) α-Naphtylaminsulfonsäure (3 Br) .	1	7	—
b) α-Naphtylaminmonosulfonsäure S(2Br)	1	8	—
c) α-Naphtylamin-β-disulfonsäure (2 Br)	1	3	7
d) α-Naphtylamindisulfonsäure Kalle (2 Br)	1	2	7
e) Brönnersche Säure (3 Br) . . .	2	6	—
f) β-Naphtylamin-δ-monosulfonsäure I (3 Br)	2	7	—

B. Folgende Naphtolsulfonsäure:

	OH	SO_3H	SO_3H
α-Naphtolmonosulfonsäure S	1	8	—

Zur dritten Klasse gehören:

A. Folgende β-Naphtylaminsulfonsäuren:

	NH_2	SO_3H	SO_3H
a) β-Naphtylamin-α-monosulfosäure . .	2	8	—
b) Amido-G-säure	2	6	8

B. Die entsprechenden Naphtolsulfonsäuren:

	OH	SO_3H	SO_3H
a) Croceinsulfonsäure	2	8	—
b) G-Säure.	2	6	8

Läßt man auf die letzteren 2 . 8- und 2 . 6 . 8-Derivate dagegen Brom in der Hitze einwirken, so ist die Bromaufnahme derart, daß sie zur Gehaltsbestimmung auch dieser Säuren verwendet werden kann. Bei 65—75° nehmen diese glatt ein Atom Brom auf, ohne daß erhebliche, d. h. für die Analyse zu beachtende Mengen Brom entweichen. Die Temperatur soll nicht viel unter 65° C herabgehen, da sonst die Endreaktion schwer erkennbar ist.

In Gemischen solcher Säuren mit den entsprechenden 2 . 6- bzw. 2 . 3 . 6-Derivaten bestimmt man zunächst den Gesamtgehalt an Sulfonsäure durch Bromieren in der Hitze, den an R-Säure bzw. Schäffer-Säure durch Kombinieren mit Diazoverbindungen.

Betreffend die quantitative Bestimmung von Amido- und Hydroxylverbindungen der Benzol- und Naphtalinreihe macht H. Th. Bucherer (Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 877; 1907) eingehende und beachtenswerte Mitteilungen über die Methode, die auf der Bildung von Azofarbstoffen aus Diazokomponenten und kuppelungsfähigen Zwischenprodukten beruht. Die von ihm beschriebene Ausführungsform dürfte, da sie die oben erwähnten Fehler mit ausreichender Sicherheit zu vermeiden gestattet, in vielen Fällen bessere Dienste

leisten als die Bromierungsmethode, bei der der quantitative Verlauf der Reaktion und die sichere Erkennung des Endpunktes manches zu wünschen übrig läßt.

Man verwendet am besten die Diazoverbindung aus p-Nitranilin, die vor anderen den Vorzug der größeren Haltbarkeit und der gesteigerten Reaktionsfähigkeit gegenüber Azokomponenten besitzt. Diese Diazoverbindung stellt man sich entweder aus dem p-Nitranilin selbst her oder noch zweckmäßiger aus dem im Handel befindlichen „Nitrosaminrot" (Paste des Isodiazotats $O_2N . C_6H_4 . N : N . ONa + H_2O$).

Will man sich die Diazolösung unmittelbar aus dem p-Nitranilin selbst bereiten, so empfiehlt sich mit Rücksicht auf die schwach basischen Eigenschaften des Amins das folgende Verfahren, das von dem in der Technik üblichen ein wenig abweicht, dafür aber, selbst bei mangelnder Übung, eine etwas größere Gewähr guten Gelingens bietet.

13,8 g p-Nitranilin werden mit 16 g konz. Salzsäure und 20 ccm Wasser unter schwachem Erwärmen gelöst. Gleichzeitig stellt man sich eine Mischung aus 500 g Eis, 8 g konz. Salzsäure und 50 ccm Nitritlösung, enthaltend 6,9 g $NaNO_2$ 100proz., her. Nachdem diese Mischung sorgfältig durchgerührt ist, so daß eine vollständige Umsetzung zwischen Nitrit und Salzsäure stattgefunden hat, läßt man die noch warme Lösung des Chlorhydrates in die kalte Mischung einlaufen, wobei fleißig umgerührt wird; Eisstücke müssen bis zum Schluß der Operation in der Reaktionsmischung vorhanden sein. Es tritt nach kurzer Zeit eine fast völlige Lösung ein; nur in geringer Menge findet eine Ausscheidung unlöslicher Flocken statt, von denen man nach Ablauf von ca. $^1/_4$ Stunde abfiltriert, worauf die Auffüllung auf das gewünschte Volumen erfolgt. Die Diazolösung ist vor Licht möglichst zu schützen.

Die Reaktionsbedingungen, unter denen sich bei den verschiedenen Gruppen der Azokomponenten (Amido-, Oxy-, Diamido-, Dioxy-, Amidooxy-Verbindungen usw.) die Farbstoffbildung vollzieht, sind außerordentlich mannigfach. Es empfiehlt sich im allgemeinen, diese Bedingungen derartig zu gestalten, daß ausschließlich und allein nur der Monoazofarbstoff entstehen kann: Arbeiten in möglichst saurer Lösung und Aussalzen des Farbstoffes unmittelbar nach seiner Entstehung, um ihn der Einwirkung der Diazoverbindung zu entziehen. Mehr oder minder stark (mineral- oder essig-) sauer arbeitet man, wenn die Gefahr der Diazofarbstoffbildung vorliegt, schwach sauer soll die Reaktion bei den gewöhnlichen Aminen sein. Kuppeln diese etwas schwerer, oder handelt es sich um normale Monooxyverbindungen, so fügt man je nach Bedarf Natriumacetat hinzu oder kuppelt in Bicarbonatlösung.

Als Ursubstanz, die zur Einstellung der Diazolösung sehr wohl geeignet ist, benutzt man β-Naphtol, das in vollkommen reiner Form sehr leicht zu haben ist. (S. auch: C. Schwalbe, Ber. 38, 3072; 1905.)

Die quantitative Bestimmung der gewöhnlichen Naphtylaminmono- und -disulfonsäuren, die man unter Zusatz von Acetat ausführt, bietet keine Schwierigkeiten, ebensowenig die Titration der Naphtolmono- und -disulfonsäuren, bei denen entweder Acetat oder Bicarbonat als Neu-

tralisationsmittel Verwendung finden kann. Gewisse Schwierigkeiten verursacht die 2 . 6 . 8-Naphtoldisulfonsäure (G-Säure), die einerseits einen sehr schwer aussalzbaren Azofarbstoff mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid bildet, andererseits sogar dieser so energischen Diazokomponente gegenüber ziemlich langsam kuppelt.

2 . 8-Naphtylaminmono- und die 2 . 6 . 8-Naphtylamindisulfonsäure vermögen keinen normalen Azofarbstoff zu bilden. Diese sind daher, ebenso wie die 1 . 2 . 4-Naphtylamindisulfonsäure oder die 1 . 2 . 4 . 7-Naphtylamintrisulfonsäure, die gleichfalls kuppelungsunfähig sind, zweckmäßig mit Nitrit auf ihren Gehalt zu prüfen. .

Die 2 . 8 . 6-Amidonaphtolsulfonsäure (γ) und die 1 . 8 . 3 . 6-Amidonaphtoldisulfonsäure (H-Säure) werden am besten in essigsaurer Lösung titriert, wobei das Verhältnis zwischen Acetat und freier Essigsäure derart zu bemessen ist, daß einerseits eine Ausscheidung der freien Amidosulfonsäuren nicht stattfindet, andererseits aber die Kuppelung nicht zu sehr erschwert und doch die Diazofarbstoffbildung verhindert wird.

Man wende für jede Analyse im allgemeinen so viel Substanz an, daß jedesmal 20—25 ccm der Diazolösung verbraucht werden. (S. a. B. Cain, Ber. 38, 2512; 1905.)

Vaubel und Bartelt (Zeitschr. f. angew. Chemie 20, 2194; 1907) haben Untersuchungen angestellt über die Verwendung von Methylenblau zur quantitativen Bestimmung von Sulfonsäuren aromatischer Amido- und Oxyverbindungen. Tatsächlich geben einige Naphtylamin- und Naphtolsulfonsäuren mit dem Farbstoff schwer lösliche Verbindungen, doch ließen sich keine Gesetzmäßigkeiten ausfindig machen.

29. Benzylchlorid [$C_6H_5 . CH_2Cl$].

Das Benzylchlorid bildet im reinen Zustande eine farblose, bei 176° siedende Flüssigkeit von scharfem, zu Tränen reizendem Geruch. Da das Chloratom des Benzylchlorids sich an dem Kohlenstoff der Methylgruppe befindet, so nähert sich dieses in seinem Charakter den Alkylchlorüren der Fettreihe und vermag sein Chlor leicht gegen andere Atomgruppen auszutauschen. Auf diesem Verhalten beruht seine Anwendung für die Darstellung von Benzylderivaten, vor allem der benzylierten Methylviolette.

Vom technischen Benzylchlorid verlangt man, daß es farblos sei, ein spez. Gewicht von 1,106—1,110 besitze und zwischen 174 und 179° zu etwa 96 % überdestilliere. Salzsäuredämpfe dürfen dabei nicht auftreten.

Das Benzylchlorid wird durch Einwirkung von Chlor auf siedendes Toluol dargestellt.

30. Benzalchlorid [$C_6H_5 . CHCl_2$].

Das reine Benzalchlorid bildet eine farblose, bei 206° siedende Flüssigkeit von scharfem Geruch. Technisches Benzalchlorid, das zur Darstellung von Bittermandelöl, Benzoesäure und Zimtsäure dient, soll annähernd den obigen Siedepunkt und einen seiner Formel nahe kommenden Chlorgehalt zeigen.

Es wird analog dem Benzylchlorid durch (weitergehende) Chlorierung des Toluols dargestellt.

31. Benzotrichlorid (Phenylchloroform) [$C_6H_5CCl_3$].

Im reinen Zustande eine farblose, bei 213—214° siedende Flüssigkeit. Das Benzotrichlorid hat vorübergehend eine Rolle in der Farbenchemie gespielt, weil es das erste Ausgangsmaterial zur Darstellung des Malachitgrüns bildete.

Von den technischen Produkten gilt, was vom Benzyl- und Benzalchlorid gesagt wurde. Es ist nicht frei von im Benzolkern chlorierten Produkten zu erhalten.

Die Darstellung des Benzotrichlorids ist der des Benzyl- und Benzalchlorids analog. Die Chlorierung wird hier länger fortgesetzt als bei letzterem und das Produkt schließlich im Vakuum rektifiziert.

32. Benzaldehyd (Bittermandelöl) [C_6H_5COH].

Der Benzaldehyd bildet im reinen Zustande eine stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1.0504 spez. Gewicht und einem Siedepunkt von 180°, die sich nicht mit Wasser, aber in jedem Verhältnis mit Alkohol und Äther mischt. Er zeigt den allgemeinen Charakter der Aldehyde: An der Luft oxydiert er sich ziemlich schnell zu Benzoesäure, mit saurem schwefligsauren Natron verbindet er sich zu einer krystallinischen in Wasser leicht löslichen Verbindung. Durch Wasserstoff im status nascens wird er in Benzylalkohol übergeführt. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge liefert er Benzylalkohol und Benzoesäure.

Der Benzaldehyd kommt in ziemlicher Reinheit in den Handel. Für seine Untersuchung bietet die Bestimmung des Siedepunktes und des spez. Gewichts einen Anhalt; diese ist aber nicht ausreichend. Vor allem werden diese Kriterien durch die stets sich bildende Benzoesäure beeinflußt. Um deren Bildung bei der Destillation zu verhindern, sollte man diese Operation stets in einem Strom von Kohlendioxyd oder Wasserstoff vornehmen.

Benzaldehyd soll farblos sein, ein spez. Gewicht von 1,052—1,055 besitzen und zwischen 176 und 180° im Wasserstoffstrom vollständig überdestillieren. Mit konzentrierter Schwefelsäure muß er sich klar und ohne starke Bräunung mischen und in einer Lösung von Ammoniumbisulfit ohne Hinterlassung von Öltröpfchen löslich sein.

Zur Bestimmung allfällig vorhandener Benzoesäure werden 50 ccm des zu prüfenden Benzaldehydes mit 10 ccm N.-Natronlauge und Wasser und Phenolphtalein als Indikator geschüttelt und die unverbrauchten Laugenmengen mit Normalsäure zurücktitriert.. 1 ccm Normallauge entspricht 0,122 g C_6H_5COOH.

Der Benzaldehyd wird durch Behandlung von Benzalchlorid mit kohlensaurem Kalk oder Natron und Wasser dargestellt. (Siehe auch Artikel „Organische Präparate", Bd. III S. 938.)

33. Benzoesäure [$C_6 H_5 COOH$].

Die Benzoesäure bildet im reinen Zustande farblose dünne Nadeln und Blättchen von schwachem eigentümlichen Geruch. Sie schmilzt bei 120° und siedet bei 250°, sublimiert jedoch schon unterhalb der Temperatur des Wasserbades. Sie löst sich schwierig in kaltem, leichter in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther. Ihre Salze sind meist in Wasser leicht löslich. Eine neutrale Eisenchloridlösung fällt aus der Lösung eines Salzes Eisenbenzoat in Form eines rötlichen Niederschlages.

Die Benzoesäure findet in der Farbenindustrie für die Darstellung des Anilinblaus, von Nitro- bzw. Amidobenzoesäure Verwendung.

Die Benzoesäure des Handels soll farblos und ohne Rückstand flüchtig sein, den richtigen Schmelzpunkt zeigen und sich in verdünntem Ammoniak, in Benzol und Äther klar lösen.

Ein chlorhaltiges Produkt ist zu verwerfen.

Da die Benzoesäure deutlich auf Lackmus reagiert, so läßt sie sich acidimetrisch mit Normallauge titrieren. Wegen ihrer geringen Wasserlöslichkeit empfiehlt es sich dabei, sie zuerst in einem Überschuß der Lauge zu lösen und dann mit $^1/_{10}$ Normalsäure zurückzutitrieren.

Da in der käuflichen Benzoesäure manchmal Verunreinigungen vorkommen, die sich der analytischen Untersuchung entziehen, auf den Blaubildungsprozeß aber häufig störend wirken, ist ein Blauschmelzversuch zu empfehlen, der über die Brauchbarkeit entscheidet. (S. auch „Organische Präparate“. Bd. III S. 940.)

34. Salicylsäure [$C_6 H_4 . OH . COOH$].

Die Salicylsäure findet ziemlich starke Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen.

Die reine Säure bildet farb- und geruchlose, bei 156° schmelzende Nadeln. Sie löst sich wenig in kaltem (etwa 1 : 500 bei 15°), leichter in siedendem Wasser (ca. 1 : 13). Ihre wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Die zu medizinischen Zwecken benutzte Salicylsäure ist nahezu chemisch rein. Für die Farbenindustrie kommt meistens eine weniger reine Säure in den Handel. Diese soll möglichst weiß sein und nicht stark nach Phenol riechen.

Der Gehalt wird durch Titration mit $^1/_{10}$ N.-Kali bestimmt. Auf einen Aschengehalt ist ebenfalls Rücksicht zu nehmen.

Die Salicylsäure wird durch Einwirkung von Kohlensäure auf Phenolnatrium dargestellt. (S. auch „Organische Präparate“. Bd. S. III). 989.)

35. Gallussäure [$C_6 H_2 (OH)_3 COOH$].

Die Gallussäure ist als Trioxybenzoesäure aufzufassen und kann daher am besten hier abgehandelt werden. Sie findet vielfache Verwendung in der Farbenindustrie, so zur Dartellung des Gallocyanins und analoger Farbstoffe, des Galloflavins und des Anthragallols.

Sie bildet in reinem Zustande farblose Nadeln, welche 1 Mol.

Wasser enthalten. Die wasserfreie Säure schmilzt bei etwa 220°. Eisenchlorid erzeugt in ihrer Lösung einen blauschwarzen Niederschlag.

Da sich ihre alkalische Lösung an der Luft schnell braun färbt, so kann ihr Gehalt nicht alkalimetrisch bestimmt werden. Für ihre Beschaffenheit ist daher äußeres Ansehen, ein etwaiger Aschengehalt usw. maßgebend. (Vgl. Bd. III S. 957.)

Die Gallussäure wird aus Tannin und verschiedenen anderen Gerbsäuren durch Kochen mit verdünnten Säuren oder durch eine eigentümliche Gärung dargestellt.

Das **Tannin**, eine Digallussäure, findet ausgedehnte Anwendung in der Färberei und Zeugdruckerei, namentlich als Beize für die basischen Farbstoffe. Von den vielen zu seiner Untersuchung vorgeschlagenen Methoden ist hier nur eine ausschlaggebend: Probefärben und Probedrucken mit der zu untersuchenden Ware im Vergleich mit Produkten von bekannter Qualität.

Das Tannin bildet ein schwach gelblich gefärbtes, amorphes Pulver. Es soll sich in Wasser ziemlich leicht zu einer wenig gefärbten Lösung auflösen. Kommt auch als sog. „krystallisiertes Tannin", „Nadeltannin", in den Handel. (Siehe „Untersuchung gerbsäurehaltiger Pflanzenstoffe", S. 318; ferner Bd. III, 995.)

Nachweis von Gallusgerbsäure auf der Faser s. A. Menzer, Färber-Zeitung **1903**, 435.

36. Phtalsäure [$C_6H_4(COOH)_2$] und Phtalsäureanhydrid [$C_6H_4 \cdot C_2O_3$].

Die Phtalsäure bildet in reinem Zustande farblose Blättchen oder dicke Prismen, die bei 213° schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser schwierig, in heißem Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich. Beim Erhitzen auf ca. 130° zerfällt sie allmählich in Phtalsäureanhydrid und Wasser. Das Anhydrid bildet lange farblose Nadeln, von schwachem eigentümlichen Geruch. Es schmilzt bei 128° und siedet bei 277°, sublimiert jedoch schon unterhalb seines Schmelzpunktes. In heißem Wasser löst es sich unter Übergang in das Säurehydrat.

In der Technik versteht man unter „Phtalsäure" in der Regel das Phtalsäureanhydrid, das in sublimiertem Zustande in den Handel kommt und für die Darstellung der Phtaleine, der Anthranilsäure usw. eine wichtige Rolle spielt. Bildet das käufliche Phtalsäureanhydrid farblose Nadeln, die den richtigen Schmelzpunkt zeigen, in Benzol löslich sind und sich ohne Rückstand verflüchtigen, so kann man dasselbe als genügend rein betrachten.

Die Phtalsäure wird durch Oxydation von Naphtalin mit Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilbersulfat dargestellt. Aus der rohen Phtalsäure wird durch Sublimation das Phtalsäureanhydrid gewonnen. (S. auch Kapitel „Org. Präparate", Bd. III S. 984).

Aus gechlorten Naphtalinchloriden wird Dichlorphtalsäure, durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Antimonpentachlorid im Chlorstrome Tetrachlorphtalsäure gewonnen. Diese Säuren dienen zur Darstellung von Eosinfarbstoffen. Dichlorphtalsäure schmilzt bei 183—185°, Tetrachlorphtalsäure bei 250° unter Anhydridbildung.

37. Anthrachinon [$C_{14}H_8O_2$].

Das reine Anthrachinon bildet glänzende, hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 277°. Es sublimiert bei wenig höherer Temperatur und siedet über 382°. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, Äther und kaltem Benzol, leichter in heißem Benzol, ziemlich leicht in heißem Eisessig. Es löst sich ferner unverändert in heißer Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. sowie in konzentrierter Schwefelsäure. Erhitzt man Anthrachinon mit alkoholischer Alkalilauge und Zinkstaub oder Natriumamalgam, so färbt sich die Lösung rotviolett, wird jedoch an der Luft schnell wieder farblos. Wendet man völlig absoluten Alkohol an, so ist die entstehende Färbung grün, die geringste Spur Wasser ändert sie jedoch in Violett um.

Das Anthrachinon kommt selten in den Handel: es wird meistens in den Alizarinfabriken selbst dargestellt und als sublimiertes Anthrachinon vom Reingehalt 98 bis 99 % verwendet.

Die Untersuchung des Anthrachinons geschieht nach dem Luckschen Verfahren. (Vgl. Bd. III, S. 426).

H. Basset (Chem. News **73**, 178) macht den Vorschlag, das Anthrachinon einige Zeit mit Chromsäurelösung und Salpetersäure zu kochen; reines Anthrachinon soll hierdurch keinen weiteren Verlust erleiden, wohl aber das aus technischen Anthracenen erhaltene (2 % und mehr). Fernere Anhaltspunkte geben: der Schmelzpunkt, das äußere Ansehen sowie die vollständige Flüchtigkeit.

Das Anthrachinon wird durch Behandlung des Anthracens mit einem Gemisch von Kalium- oder Natriumbichromat und verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Das Rohprodukt wird durch Lösen in warmer Schwefelsäure, Fällen mit Wasser und schließliche Sublimation mit Wasserdampf gereinigt.

B. Sonstige Rohprodukte.

1. Methylalkohol (Holzgeist) [$CH_3 . OH$].

Der Methylalkohol bildet in reinem Zustande eine leichtbewegliche farblose Flüssigkeit von eigentümlich alkoholischem Geruch und brennendem Geschmack, die mit Wasser, Äther und Alkohol in jedem Verhältnis mischbar ist. Der Siedepunkt liegt bei 66°. Das spez. Gew. ist 0,797 bei 15°. Mit Chlorcalcium sowie mit wasserfreiem Baryt bildet er krystallisierende durch Wasser zersetzbare Verbindungen, in denen er die Rolle des Krystallwassers zu spielen scheint.

Der Methylalkohol dient in der Farbenindustrie zur Darstellung des Dimethylanilins, des Formaldehyds sowie von Chlor-, Brom- und Jodmethyl. Da es namentlich für den ersteren Zweck auf große Reinheit des Produktes ankommt, so ist seine Untersuchung von Wichtigkeit. Siedepunkt und spezifisches Gewicht bieten wohl einigen Anhalt, doch genügen diese Kriterien nicht, da namentlich das Aceton, eine gewöhnliche Verunreinigung, in diesen Eigenschaften dem Holzgeist sehr nahe kommt.

Für das spez. Gew. von Gemischen des reinen Methylalkohols mit Wasser gibt H. Deville die folgende Tabelle.

Spez. Gew. bei + 9°	Methylalkohol-prozente	Spez. Gew. bei + 9°	Methylalkohol-prozente
0.9857	5	0.9072	60
0,9751	10	0.8873	70
0.9709	20	0.8619	80
0.9576	30	0.8371	90
0.9429	40	0.8070	100
0.9232	50		

Das von Deville angegebene spez. Gew. des reinen Methylalkohols, 0,8070 bei 9°, weicht übrigens von der sonst angegebenen Zahl 0,797 bei 0° ziemlich stark ab. Vgl. auch S. 670 und 671.

Für die quantitative Bestimmung des Methylalkohols hat Krell (Ber. 6, 1310; 1873) eine sehr brauchbare Methode angegeben, die von Grodzky und Kraemer (Ber. 7, 1492; 1874) genauer ausgearbeitet worden ist. Diese beruht auf der Tatsache, daß Methylalkohol bei Einwirkung von Phosphorbijodid quantitativ in Jodmethyl übergeführt wird, während seine Verunreinigungen anders reagieren (s. Artikel „Organische Präparate", Bd. III S. 970, ferner F. Zetsche, Pharm. Zentralh. 44, 505; Chem. Zentralbl. **1903**, II, 686; W. Vaubel und O. Scheuer, Zeitschr. f. angew. Chem. 18, 214; 1905; G. Keppeler, Zeitschr. f. angew. Chem. 18, 464; 1905; F. Friedrichs, Chem.-Ztg. 32, 1890; 1908).

2. Chlormethyl [CH_3Cl].

Das Chlormethyl bildet unter gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen ein farbloses, angenehm ätherisch riechendes Gas, das mit grüngesäumter Flamme brennt. Es kondensiert sich unter gewöhnlichem Druck bei — 22° oder bei gewöhnlicher Lufttemperatur unter einem Druck von etwa 5 Atmosphären zu einer farblosen, leichtbeweglichen Flüssigkeit. Das Chlormethyl wird wenig von Wasser, dagegen sehr leicht von Methyl- und Äthylalkohol absorbiert. Es kommt in großen kupfernen oder eisernen Zylindern verflüssigt in den Handel. Das Handelsprodukt ist gewöhnlich fast vollkommen rein. Es soll sich im offenen Gefäß rasch und vollkommen ohne Zurücklassung übelriechender Produkte verflüchtigen.

3. Brommethyl [CH_3Br].

Wird ebenfalls zu Methylierungszwecken verwendet und in der Regel durch Erwärmen von Bromnatrium mit Holzgeist und Schwefelsäure dargestellt.

Es bildet eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von angenehm ätherischem, etwas an Chloroform erinnerndem Geruch und brennendem Geschmack, die bei 4,5° siedet und bei 0° das spez. Gewicht 1,732 besitzt. Im offenen Gefäß soll es rasch und ohne Rückstand verdunsten. Seiner Giftigkeit wegen ist bei der Verwendung größte Sorgfalt geboten.

4. Jodmethyl [CH_3J].

Das Jodmethyl bildet eine farblose, bei 44° siedende Flüssigkeit von 2,199 spez. Gewicht bei 0°, die sich am Licht allmählich braunfärbt. Es besitzt einen angenehm ätherischen, dem Chloroform ähnlichen Geruch. Das Jodmethyl, das früher eines der wichtigsten Produkte für die Farbenindustrie war und namentlich zur Darstellung von Jodgrün und Jodviolett diente, findet jetzt nur noch beschränkte Verwendung.

Bei der Prüfung auf Reinheit ist namentlich auf den Siedepunkt Rücksicht zu nehmen. Ist ein Jodmethyl farblos, und färbt es sich auch bei längerem Stehen am Lichte nicht, so ist es gewöhnlich phosphorhaltig. Noch sicherer kann man auf einen Phosphorgehalt schließen, wenn es durch eine Spur hinzugefügten Jods nicht gelbbraun gefärbt wird. Auch finden sich öfter Spuren von Schwefelverbindungen darin, die sich durch einen unangenehmen lauchartigen Geruch verraten. Ist seiner giftigen Eigenschaften wegen namentlich im Dampfzustande mit Vorsicht zu handhaben.

5. Chloräthyl [C_2H_5Cl].

Das Chloräthyl ist eine bei 12,5° siedende, ätherisch riechende Flüssigkeit, die in Wasser wenig löslich ist. Spez. Gew. 0,9214 bei 0° = 0,9176 bei 8°.

6. Bromäthyl [C_2H_5Br].

Bildet eine leicht bewegliche, farblose, bei 38,4° siedende Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruch und einem spez. Gewicht von 1,47. Für seine Untersuchung sind das spez. Gewicht und der Siedepunkt maßgebend.

Als Verunreinigungen kommen zuweilen Bromal und Bromoform vor, die jedoch durch ihren höheren Siedepunkt leicht nachzuweisen sind. Schwefelverbindungen lassen sich durch den Geruch erkennen. Eine Beimengung von Äther läßt sich daraus durch Schütteln mit konz. Schwefelsäure entfernen. Man stellt das Bromäthyl durch Destillation von Bromnatrium oder Bromeisen mit Alkohol und Schwefelsäure dar (s. Artikel „Organ. Präparate“, Bd. III S. 934).

7. Jodäthyl [C_2H_5J].

Farblose, am Licht sich bräunende Flüssigkeit von chloroformähnlichem Geruch. Siedepunkt 72°, spez. Gewicht 1,975 bei 0°. Das Jodäthyl wird nur noch selten angewandt. Für seine Untersuchung gilt das beim Jodmethyl Gesagte.

8. Essigsäure [$CH_3 . COOH$].

Die reine Essigsäure bildet eine wasserhelle, stark saure Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1,0553 bei 15°. Sie siedet bei 118°. Bei niedriger Temperatur erstarrt sie zu blättrigen Krystallen vom Schmelzpunkt 17°. Das spez. Gewicht nimmt beim Verdünnen mit Wasser anfangs zu, bis es bei 80 proz. Säure mit 1,075 bei 15° sein Maximum erreicht, geht alsdann aber bei weiterem Verdünnen wieder herunter.

Eine ausführlichere Tabelle für die Berechnung des Gehaltes einer wasserhaltigen Essigsäure aus dem spez. Gewicht s. Bd. III S. 954.

Rüdorff empfiehlt, den Gehalt stärkerer Essigsäuren aus dem Erstarrungspunkte zu berechnen, und gibt dafür nachstehende Tabelle.

100 Teile Essigsäure sind gemischt mit	100 Teile des Gemisches enthalten	Erstarrungstemperatur
0.0 Wasser	0.0 . Wasser	+ 16.7°
0.5 -	0.497 -	+ 15.65°
1.0 -	0.980 -	+ 14.8°
1.5 -	1.477 -	+ 14.0°
2.0 -	1.961 -	+ 13.25°
3.0 -	2.912 -	+ 11.95°
4.0 -	3.846 -	+ 10.5°
5.0 -	4.761 -	+ 9.4°
6.0 -	5.660 -	+ 8.2°
7.0 -	6.542 -	+ 7.1°
8.0 -	7.407 -	+ 6.25°
9.0 -	8.257 -	+ 5.3°
10.0 -	9.090 -	+ 4.3°
11.0 -	9.910 -	+ 3.6°
12.0 -	10.774 -	+ 2.7°
15.0 -	13.043 -	— 0.2°
18.0 -	15.324 -	— 2.6°
21.0 -	17.355 -	— 5.1°
24.0 -	19.354 -	— 7.4°

In der Farbentechnik kommt sowohl der sogenannte Eisessig (eine Säure von 95—99 %) als auch eine verdünntere Essigsäure von 35 bis 60 % zur Verwendung. Für die Wertbestimmung ist das Titrieren mit Normalnatronlauge unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator stets die sicherste Methode.

Die rohe Essigsäure enthält meist empyreumatische Bestandteile, die sich nach dem Verdünnen oder noch besser nach dem Neutralisieren durch den Geruch wahrnehmen lassen. Man pflegt an die verdünntere Säure in dieser Hinsicht keine zu hohen Anforderungen zu stellen. 50 ccm, auf dem Sandbade innerhalb 1½ Stunden zur Trockne verdampft, dürfen nur ganz wenig Rückstand hinterlassen.

Größere Reinheit verlangt man gewöhnlich vom Eisessig. Dieser darf nach dem Neutralisieren nicht oder doch nur wenig brenzligriechen und, mit einigen Tropfen Kaliumpermanganat gemischt, dieses nicht sofort entfärben. Schweflige Säure, die in demselben bisweilen vorkommt, erkennt man am sichersten an der Entfärbung von Jodstärkekleister sowie an der Schwefelausscheidung, die die Säure beim Vermischen mit klarem Schwefelwasserstoffwasser gibt (vgl. auch Bd. III S. 952).

Der Eisessig dient in der Farbentechnik als Lösungsmittel, zur Herstellung von Acetylderivaten usw. Verdünnte Essigsäure wird hauptsächlich zum schwachen Ansäuern oder Neutralisieren von Flüssigkeiten verwendet, wo der Überschuß einer Mineralsäure nicht zulässig ist.

9. Oxalsäure [COOH . COOH + 2 H_2O].

Schmilzt etwas über 100° im Krystallwasser. Löst sich in 15 Tl. kaltem, viel leichter in heißem Wasser, ebenso in Weingeist. Wird die wasserfreie Säure vorsichtig nicht über 150° erhitzt, so sublimiert sie unzersetzt, bei raschem Erhitzen zerfällt sie in Kohlensäure, Kohlenoxyd, Ameisensäure und Wasser. Das Natriumsalz ist erheblich weniger löslich als das Kaliumsalz. Aus einer gesättigten Kochsalzlösung wird durch Oxalsäure das saure Natriumoxalat abgeschieden.

Das Handelsprodukt ist in der Regel ziemlich rein und enthält höchstens kleine Mengen der Alkali- oder Kalksalze, die sich durch einen Aschengehalt verraten.

Für die Untersuchung ist das Titrieren mit Normalalkalilauge die bequemste und sicherste Methode. Auch durch Titration mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung läßt sich die Oxalsäure sehr scharf bestimmen. Oxalsäure wird bei der Darstellung der Rosolsäure, des Diphenylaminblaus und zur Bereitung von Salzen (Malachitgrün) verwandt. In der Färberei findet sie öfters zur Herstellung saurer Beizen, als Zusatz zu Chromatbeizen usw. Anwendung. Für solche Zwecke ist die von Franz aufgestellte Tabelle von Nutzen, die das spez. Gewicht wäßriger Oxalsäurelösungen bei einer Temperatur von 15° angibt.

Spezifisches Gew. bei 15°	Gehalt an $C_2H_2O_4 + 2\ H_2O$	Spezifisches Gew. bei 15°	Gehalt an $C_2H_2O_4 + 2\ H_2O$
1.0032	1 %	1.0226	8 %
1.0064	2 -	1.0248	9 -
1.0096	3 -	1.0271	10 -
1.0128	4 -	1.0289	11 -
1.0160	5 -	1.0309	12 -
1.0182	6 -	1.0320	12,6 -
1.0204	7 -		

(S. auch Bd. III S. 979.)

10. Formaldehyd [CH_2O].

Das technische Produkt stellt eine 40 proz. Lösung des Formaldehydes in Wasser dar.

Zu dessen Herstellung leitet man Luft, die Methylalkoholdampf enthält, über einen aus grobem Kupferdrahtnetz hergestellten und mäßig erhitzten Zylinder.

Die wäßrige Formaldehydlösung riecht stechend, reduziert ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung und scheidet beim Einleiten von Schwefelwasserstoff Krystalle $(CH_2S)_3$ ab. Beim Erwärmen mit mäßig verdünnter Natronlauge wird Formaldehyd in Ameisensäure und Holzgeist zerlegt. Schon mit verdünntem Ammoniak verbindet er sich leicht zu Hexamethylentetramin. Beim Stehen seiner Lösung geht der Formaldehyd in polymeres Trioxymethylen $(CH_2O)_3$ über, das, einmal aus der Lösung abgeschieden, in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich ist.

Die spez. Gewichte rein wässeriger Formaldehydlösungen

hat F. Auerbach (Fischer, Jahresber. 1905, S. 10; Arb. Gesundh. 22, 584) bei 18° ± 0,05°, bezogen auf Wasser von 4°, wie folgt festgestellt.

g CH_2O in 100 ccm Lösung	g CH_2O in 100 g Lösung	Spez. Gewicht
2,24	2.23	1.0054
4.66	4.60	1.0126
11.08	10.74	1.0311
14.15	13.59	1.0410
19.89	18.82	1.0568
25.44	23.73	1.0719
30.17	27.80	1.0853
37.72	34.11	1.1057
41.87	37.53	1.1158

Es scheint, daß das Formaldehydgas bei der Auflösung in Wasser nur zum kleinsten Teile seinen Molekularzustand beibehält, zum größten Teile dagegen in hydratisierte und in polymerisierte Molekeln übergeht.

Zur qualitativen Prüfung auf Formaldehyd kann man sich folgender Reaktionen bedienen (s. auch B. M. Pilhashy, Journ. Americ. Chem. Soc. 1900, 132).

1. Beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung bildet sich ein Silberspiegel.

2. Zu 1 ccm Formaldehydlösung und 10 ccm Wasser gibt man 0,5 ccm Dimethylanilin, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt gut durch. Hierauf macht man mit Natronlauge alkalisch und kocht, bis der Geruch nach Dimethylanilin verschwunden ist. Das gebildete Tetramethyldiamidodiphenylmethan wird auf einem Filter gesammelt, gewaschen, in einer kleinen Porzellanschale mit Essigsäure und darauf mit etwas fein gepulvertem Bleisuperoxyd versetzt. Es entsteht eine blaue Farbe (Tetramethyldiamidobenzhydrol).

3. Ca. 20 ccm der auf Formaldehyd zu prüfenden Flüssigkeit werden mit 20 ccm einer wäßrigen Anilinlösung (3 g Anilin in 1 Liter Wasser) versetzt und neutralisiert. Je nach der Menge des vorhandenen Aldehyds entsteht ein weißer Niederschlag oder eine schwache, oft erst nach einigen Tagen eintretende Trübung von Anhydroformaldehydanilin.

Eine solche tritt noch auf bei einer Verdünnung von 1 : 20 000. (C. Goldschmidt, Zeitschr. f. prakt. Chemie 72 [1905], 536; Zeitschr. f. angew. Chemie 20, 962; 1907.)

4. Da sich Formaldoxim beim Kochen seiner wäßrigen Lösung leicht in Wasser und Blausäure spaltet (Scholl, Ber. 24, 576; 1891), so läßt sich Hydroxylamin auch zum empfindlichen Nachweis von Formaldehyd benützen. Man kocht die zu prüfende Lösung mit der wäßrigen Lösung eines Hydroxylaminsalzes (natürlich wird man nicht das salzsaure Salz verwenden) und prüft auf Blausäure (A. Brochet und R. Cambier, C. r. 120, 449; 1895).

5. Nach Lebbin (Pharm. Ztg. 42, 18) benutzt man als Reagens eine Resorcinnatronlösung von 40—50 % NaOH und 5 % Resorcin. Gleiche Volumenteile dieser Lösung und der zu untersuchenden wäßrigen

Flüssigkeit (die frei von Farbstoffen und Eiweißkörpern sein muß) werden im Reagenzrohr zum Sieden erhitzt und kurze Zeit (ca. $\frac{1}{2}$ Min.) siedend erhalten. Selbst bei Anwesenheit sehr geringer Mengen an Formaldehyd tritt deutliche Rötung ein. Grenze der Empfindlichkeit $\frac{1}{5}$—$\frac{1}{10}$ Milliontel.

Zum Zwecke der für die Lederindustrie wichtigen Unterscheidung von Formaldehyd und Acrylaldehyd benützt M. Nierstein (Collegium **1905**, Nr. 157; Zeitschr. f. angew. Chemie **31**, 79; 1907; Chem.-Z. **29**, II, 169; 1905) die Lebbinsche Reaktion, doch verwendet er an Stelle von Resorcin eine $\frac{1}{2}$ proz. Phloroglucinlösung. Formaldehyd gibt eine braunrote, Acrylaldehyd eine blaugrüne Färbung. (Die Reaktion ermöglicht den Nachweis, ob fettgares oder durch Formaldehyd gegerbtes Leder vorliegt.)

Phloroglucin in salzsaurer Lösung gibt eine weißliche Trübung. (Zeitschr. f. prakt. Chemie **72** [1905], 536; Zeitschr. f. angew. Chemie **20**, 962; 1907).

6. Wird nach B. A. van Ketel (Pharmac. Weekblad **31**, Nr. 49; Jahresb. d. Pharm. **30** [1895], 275) Formaldehydlösung (ca. 35 proz.) auf starke Schwefelsäure gegossen, so entsteht binnen 3 Minuten an der Berührungsstelle beider Flüssigkeitsschichten ein weißer Niederschlag, der sich in der Formaldehydlösung ausbreitet, so daß diese nach einigen Stunden in eine weiße krystallinische Masse umgewandelt ist. Findet eine schwächere Lösung Anwendung, so tritt die Reaktion bedeutend langsamer ein. Der entstandene weiße in Wasser unlösliche Körper ist wahrscheinlich eine polymere Modifikation des Formaldehyds; beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entwickeln sich Formaldehyddämpfe.

7. Salzsaures Phenylhydrazin, Ferrichlorid und Schwefelsäure erzeugen eine intensive Rotfärbung. Mit dieser Reaktion ist noch ein Teil Formaldehyd in 40 000 Teilen Wasser nachweisbar. (C. Goldschmidt, J. f. prakt. Chemie **72** [1905], 536; Zeitschr. f. angew. Chemie **20**, 962; 1907; s. auch Meth, Chem.-Ztg. **30**, 666; 1906; Zeitschr. f. angew. Chemie **20**, 962; 1907).

8. Zum Nachweis von Formaldehyd eignet sich auch p-Nitrophenylhydrazin (E. Bamberger, **32**, Ber. 1207; 1899). Gibt man etwas von der wäßrigen Lösung des Chlorhydrates zu einer selbst ganz verdünnten Formaldehydlösung, so scheidet sich nach ganz kurzem Stehen oder beim Erwärmen Formaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon ab. Letzteres krystallisiert aus Benzol in gelben Nadeln vom Schmp. 181—182°.

9. Carl Neuberg (Ber. **32**, 1961; 1899) benutzt zur Erkennung p-Dihydrazinodiphenylchlorhydrat. Dessen wäßrige Lösung gibt mit Formaldehydlösungen nach kurzem Stehen bei Zimmertemperatur, augenblicklich beim Erwärmen auf 50—60°, einen flockigen, gelben Niederschlag, dessen Zusammensetzung der Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - NH.N:CH_2 \\ | \\ C_6H_4 - NH.N:CH_2 \end{array}$$

entspricht. Diese Verbindung entsteht in ziemlicher Verdünnung. Formaldehydlösungen von 1 : 5000 färben sich beim Erwärmen mit einigen Tropfen von der Lösung des salzsauren Diphenylendihydrazins momentan hellgelb; bis zur krystallinischen Abscheidung des Niederschlages muß man jedoch einige Minuten warten. Bei Verdünnungen von 1 : 8000 wird die Probe unsicher. Trotzdem sie nicht die Schärfe der Phloroglucinprobe von A. Jorissen (Journ. de Pharm. et de Chim. 1897, 167; s. auch Zeitschr. f. angew. Chem. 11, 328; 1898) oder der Resorcinprobe von Lebbin (s. oben) besitzt, hat sie vor diesen den Vorzug absoluter Unzweideutigkeit. Denn die durch diese Reaktionen hervorgebrachten Färbungen entstehen in gleicher Weise durch Furfurol.

Die Reindarstellung des Hydrazinchlorhydrates ist übrigens nicht einmal erforderlich. Es genügt, in einem Reagenzglase eine Messerspitze voll Benzidin in Salzsäure zu lösen, nach dem Erkalten unter Kühlung durch fließendes Wasser mit Nitrit (nach Augenmaß) zu versetzen und das Diazoniumchlorid zu einer Lösung von Zinnchlorür in rauchender Salzsäure zu fügen; nach kurzem Stehen kocht man mit wenig Tierkohle auf. Das klare Filtrat enthält genügend Hydrazinchlorhydrat; doch nimmt die Formaldehydverbindung dann manchmal (infolge Anwesenheit von Zinnverbindungen?) einen orangeroten Farbenton an.

10. Tetrahydrochinolin in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Eisenoxyd gibt mit Formaldehyd einen grünen Farbstoff; ähnlich verhält sich asymm. Methylphenylhydrazin. (C. Goldschmidt, Zeitschr. f. prakt. Chemie 72, 536; 1905; Zeitschr. f. angew. Chemie 20, 962; 1907.)

11. Gabutti hat gefunden, daß eine Lösung von Carbazol in konz. Schwefelsäure mit Formaldehyd eine intensiv blaue Färbung liefert. Die Reaktion ist sehr empfindlich, dem Formaldehyd ganz eigentümlich; noch in einer Verdünnung von 1 : 10 000 ist sie sehr deutlich (Zeitschr. f. angew. Chemie 21, R. 505; 1908).

12. Eine Farbenreaktion für Formaldehyd beschreibt L. Golodetz (Chem.-Ztg. 32, 245; 1908; Chem. Zentralbl. 1908, I, 1331). Trägt man einige Körnchen Benzoylperoxyd in 10—12 Tropfen konz. Schwefelsäure ein, so zersetzt sich Benzoylperoxyd unter Verpuffen und Aufsteigen von weißen Dämpfen, die nach Benzophenon oder Fluoren riechen. Setzt man nun zum Gemisch einen Tropfen verdünnte wäßrige Formaldehydlösung, so färbt sich die Flüssigkeit momentan blutrot. Die Farbe hält sich lange Zeit und verschwindet nur auf Zusatz von viel Wasser. Diese Erscheinung eignet sich zum Nachweis von Benzoylperoxyd einerseits, von welchem einige Milligramm genügen, und von Formaldehyd andererseits, bei welchem die Grenze bei einer Verdünnung 1 : 2500 erreicht ist (0,04 %).

13. Romijn (Pharm. Ztg. 1895, 407) gibt ein Verfahren zum mikrochemischen Nachweis von Formaldehyd an.

Quantitative Bestimmung [1]).

Über den Gehalt von Formaldehydlösungen gibt folgende Reaktion einen qualitativen Aufschluß: Pyridin- und Chinolinbasen lösen sich spielend leicht in der Kälte in 30—40 proz. Formaldehydlösungen, nicht aber in 25 proz. (C. Goldschmid, Zeitschr f. prakt. Chemie 72, 536, 1905; Zeitschr. f. angew. Chemie 20, 962; 1907).

Für die quantitative Bestimmung des Formaldehyds sind zahlreiche Methoden vorgeschlagen worden, von denen der größere Teil nachstehend Erwähnung finden soll.

1. Man schüttelt den zu prüfenden wäßrigen Formaldehyd mit kohlensaurem Kalk und versetzt 5 ccm der überstehenden klaren Flüssigkeit mit 50 ccm Normal-Ammoniaklösung, läßt einen Tag lang im verschlossenen Kolben bei Zimmertemperatur stehen und titriert das überschüssige Ammoniak mit Normal-Salzsäure und Lackmus als Indikator zurück. Nach der Gleichung:

$$6\,CH_2O + 4\,NH_3 = \underset{\text{Hexamethylentetramin}}{C_6H_{12}N_4} + 6\,H_2O$$

würde die angewandte Ammoniakmenge zur Bindung von 2,4 g Formaldehyd genügen, entsprechend einer 48 proz. Aldehydlösung. Für jeden Kubikzentimeter Salzsäure, den man zum Zurücktitrieren braucht, sind 0,048 g Formaldehyd in Abzug zu bringen. Wurden n ccm Normalsalzsäure verbraucht, so ist der Gehalt der Lösung = 48 — n . 0,96 % (Legler, Ber. 16, 1333; 1883; Eschweiler, ebenda 22, 1929; 1889; Ann. 258, 97).

Wird bei der Titration aber Methylorange als Indikator angewendet (Lösekann, Ber. 22, 1565; 1889), so tritt der vollständige Farbenumschlag erst ein, nachdem außer dem freien Ammoniak auch das schwachbasische Hexamethylenamin in Chlorhydrat umgewandelt worden ist. Der Gehalt der Lösung an Formaldehyd beträgt dann für die vorstehend erwähnten Mengenverhältnisse und bei Verbrauch von n ccm Salzsäure = 64 — n . 1,28 %.

A. Trillat (C. r. 116, 891; 1893) führt den Aldehyd durch gemessenes überschüssiges Ammoniak in $C_6H_{12}N_4$ über, bläst den Überschuß des Ammoniaks ab und titriert es im Destillat.

M. Klar (Pharm. Ztg. 1895, 438) verfährt folgendermaßen. In einen mit gut schließendem Glasstopfen versehenen Normalkolben von 250 ccm werden 60 ccm vorher gut durchgeschütteltes Normalammoniak (= 1,0200 g NH_3) und dann 5 ccm Formaldehyd gegeben, umgeschüttelt und 3—4 Stunden beiseite gestellt. Nach dieser Zeit schüttelt man abermals, um das über der Flüssigkeit stehende Ammoniakgas wieder zur Absorption zu bringen, lüftet dann vorsichtig den Stopfen, gibt schnell 20 ccm Normalsäure hinzu, füllt nun mit Wasser auf 250 ccm auf. In Teilportionen wird dann unter Zusatz von ein, höchstens zwei Tropfen Rosolsäurelösung (bzw. Lackmus) mit Normalnatronlauge (oder besser $^1/_{10}$ N.-Natronlauge) der Überschuß der Säure bestimmt; die ge-

[1]) Siehe auch Clowes, Ber. 32, 2841; 1890; ferner J. Wolff, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 1900, Heft 2, S. 87.

fundenen Kubikzentimeter mit 10 multipliziert geben die zum Zurücktitrieren nötigen Kubikzentimeter Normalnatron an, woraus sich der Formaldehydgehalt leicht berechnen läßt. Die Titration nimmt man am besten in einer kleinen weißen Porzellanschale vor, da der Farbenumschlag weit schärfer hervortritt als im Becherglas. Da das Handelsprodukt meist etwas sauer ist, so empfiehlt sich ferner in einem zweiten Versuche mit Normalnatronlauge und Phenolphtalein die Säuremenge zu bestimmen und von dem Resultate in Abzug zu bringen. Dieses Verfahren bietet den Vorteil, mit einem Ammoniak von ganz bestimmtem Gehalte zu arbeiten, nur Spuren von NH_3 dabei zu verlieren und beim Titrieren viel kleinere Flüssigkeitsmengen zu haben und infolgedessen mit kleinstem Indikatorzusatz einen viel schärferen Umschlag zu erhalten (s. auch Th. Salzer, Pharm. Ztg. **1895**, 157).

Felix Herrmann (Chem.-Ztg. 35, 25; 1911) umgeht die Anwendung titrierter Ammoniakflüssigkeit, die für die Bestimmung wegen Veränderlichkeit des Titers nachteilig ist; er verfährt wie folgt: Von der zu untersuchenden Formollösung wird eine zwischen 4 und $4\frac{1}{2}$ g liegende Menge (4 ccm) in einem gut verschließenden Gefäß (Erlenmeyerkolben mit eingeriebenem Glasstopfen von 150—200 ccm Fassung) genau abgewogen. Zu der Flüssigkeit gibt man 3 g fein zerriebenes, reines Chlorammonium, läßt alsdann unter Umschütteln des Gefäßes 25 ccm einer zweifach normalen Natronlauge möglichst schnell aus einer Bürette hinzufließen und schließt das Gefäß. Die Bildung des Hexamethylentetramins vollzieht sich unter sehr merklicher Wärmeentwicklung. Nachdem das Gefäß nebst Inhalt sich auf Zimmertemperatur abgekühlt hat, werden 50 ccm Wasser, dem man 4 Tropfen einer 1 proz. Lösung von Methylorange zugefügt hat, hinzugegeben und mit Normalschwefelsäure titriert, bis die gelbe Färbung der Flüssigkeit eben in Rot umschlägt. Die Anzahl der verbrauchten ccm Normalschwefelsäure wird von den angewandten 50 ccm Normalnatronlauge abgezogen, und die erhaltene Differenz entspricht der Anzahl von ccm Natronlauge, deren Alkalität durch die Bildung von Hexamethylentetramin verloren gegangen ist. Bei Multiplikation dieser Zahl mit 0,06 erhält man die Menge des in der Formallösung vorhandenen Formaldehyds in Grammen. Der stets vorhandene Gehalt der technischen Formollösungen an freier Säure erfordert noch eine Korrektur, die bestimmt wird durch Titrierung einer genau abgewogenen oder abgemessenen Menge der Lösung mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge und Phenolphtalein als Indikator.

2. Zu einer wäßrigen Lösung von 3 g Anilin in 1 L. destilliertem Wasser läßt man unter fortwährendem Schütteln 2 ccm der zu prüfenden Formaldehydlösung zutropfen. Nach 48stündigem Stehen sammelt man den Niederschlag auf einem gewogenen Filter (im Filtrat muß überschüssiges Anilin nachweisbar sein), trocknet bei 40° und wiegt.

Aus der Gleichung:

$$C_6H_5 . NH_2 + CH_2O = \underset{\text{Anhydroformaldehydanilin}}{C_6H_5N : CH_2} + H_2O$$

ist der Gehalt an Formaldehyd zu berechnen (Trillat, C. r. **116**, 891; 1893).

M. Klar (Pharm. Ztg. 1895, 548) benutzt die Bildung von Anhydroformaldehydanilin zu einer titrimetrischen Methode, die allerdings vor dem Ammoniakverfahren keinen Vorzug aufweist.

3 g reinstes Anilin werden in 1000 ccm Wasser gelöst. Zunächst wird bestimmt, wieviel ccm $^1/_{10}$ N.-Salzsäure zur Sättigung von 10 ccm der Anilinlösung erforderlich sind. 10 ccm dieser Lösung werden zu diesem Zwecke in ein Becherglas gegeben, einige Tropfen Kongolösung (1 : 1000) zugesetzt und nun unter Umrühren so lange $^1/_{10}$ N.-Salzsäure zufließen gelassen, bis die rote Farbe in ein stark blaustichiges Violett übergegangen ist. Diesen Moment erkennt man daran, daß ein weiterer geringer Überschuß die Farbe nicht mehr verändert, und erst bei viel größerem Überschuß ein Umschlag ins rein Blaue eintritt. (Man kann auch Kongopapier anwenden). Aus der verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter berechnet man den tatsächlichen Anilingehalt der Lösung. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-HCl = 0,0093 g $C_6H_5NH_2$.

Nun gibt man in einen Normalkolben von 500 ccm Inhalt 400 ccm der titrierten Anilinlösung, läßt dann tropfenweise unter Schütteln 1 ccm der zu untersuchenden Formaldehydlösung aus einer Bürette zufließen und füllt jetzt bis zur Marke 500 ccm auf. Nach einiger Zeit der Ruhe filtriert man durch ein trockenes Filter in ein trockenes Kölbchen einen aliquoten Teil ab und bestimmt genau wie oben in je 50 ccm dieses Filtrates mit $^1/_{10}$ N.-Salzsäure das überschüssige Anilin. Diese Zahl subtrahiert man von dem ursprünglich zugegebenen Anilinquantum und erhält in der Differenz die Anilinmenge, die mit dem Formaldehyd in Reaktion getreten ist. Daraus läßt sich die Formaldehydmenge berechnen.

3. Nach Oskar Blank und H. Finkenbeiner (Ber. 21, 2979; 1898) liefert die Ammoniakmethode ungenaue Resultate; man findet bei 20—40 proz. Formaldehydlösung etwa 1,5 % zu wenig. Sie haben deshalb ein neues Verfahren ausgearbeitet, das auf der Oxydation von Formaldehyd mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung zu Ameisensäure und dem Zurücktitrieren der nicht verbrauchten Natronlauge beruht.

3 g der zu prüfenden Formaldehydlösung (bei festem Formaldehyd 1 g) werden in einem Wägegläschen abgewogen und in 25 ccm (bei stärkerer als 45 proz. Lösung 30 ccm) doppelt normaler Natronlauge, die sich in einem hohen Erlenmeyer-Kolben befindet, eingetragen. Gleich darauf werden allmählich (in etwa 3 Minuten) 50 ccm reines Wasserstoffsuperoxyd[1]) von 2,5—3 % durch einen Trichter (um Verspritzen zu verhindern) hinzugefügt. Nach 2—3 Minuten langem Stehen wird der Trichter mit Wasser[2]) gut abgespült und die nicht ver-

[1]) Das Wasserstoffsuperoxyd ist auf Säuregehalt zu untersuchen und event. ein solcher in Rechnung zu ziehen.

[2]) Bei genauen Bestimmungen ist darauf zu achten, daß das Wasser durch Auskochen vorher kohlensäurefrei gemacht wird.

brauchte Natronlauge mit doppelt normaler Schwefelsäure zurücktitriert. Als Indikator wird Lackmustinktur[1]) angewandt. Bei Bestimmung einer Lösung, die unter 30 % enthält, muß man zur Vervollständigung der Reaktion etwa 10 Minuten nach Zugabe des Wasserstoffsuperoxyds stehen lassen.

Der Prozentgehalt an Formaldehyd wird direkt erhalten, indem man die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Natronlauge bei Anwendung von 3 g Formaldehyd mit 2, von 1 g festem Formaldehyd mit 6 multipliziert.

Die Reaktion verläuft unter ziemlich starker Selbsterwärmung und heftigem Aufschäumen im Sinne folgender Gleichung:

$$2\,H\,.\,CH\,O + 2\,Na\,OH + H_2\,O_2 = 2\,H\,.\,COO\,Na + H_2 + 2\,H_2\,O.$$

Vielleicht findet nebenher auch noch folgende Reaktion statt:

$$H\,.\,CH\,O + Na\,OH + H_2\,O_2 = H\,.\,COO\,Na + 2\,H_2\,O.$$

W. Fresenius und L. Grünhut empfehlen folgende Abänderungen (Chem. Zentralbl. 1905, I, 630; Zeitschr. f. analyt. Chemie 44, 13). Man wägt etwa 3 g Formol in ein zylindrisches Wägeröhrchen mit eingeschliffenem Stopfen ein, mißt in einen Erlenmeyerkolben von 500 ccm Inhalt aus der Bürette 25—30 ccm CO_2-freie 2 N.-Na OH ein und läßt dann das geöffnete Wägeröhrchen so hineingleiten, daß nichts von seinem Inhalte ausfließt, und daß es aufrecht auf dem Boden des Kolbens steht. Jetzt erst vermischt man durch Kippen und Umschwenken das Formol mit der Lauge. Sofort beginnt man aber auch mit der Zugabe von 50 ccm 3 proz. $H_2\,O_2$, die man unter Umschwenken durch einen Trichter einfließen läßt, und deren Zufluß so geregelt werden muß, daß die ganze Menge im Verlauf von 3 Minuten zugesetzt wird. Man läßt dann noch 2—3 Minuten — bzw. bei Ware von geringerem Gehalt als 30 Vol.-Proz. 10 Minuten — stehen, spült Trichter und Kolbenwandungen mit CO_2-freiem Wasser ab und titriert den Überschuß der Lauge mit N.-$H_2\,SO_4$ zurück, Lackmus oder Azolitmin als Indikator.

Paraformaldehyd läßt sich in gleicher Weise bestimmen, nicht aber Trioxymethylen.

J. K. Haywood und B. H. Smith (J. Am. Chem. Soc. 27, 1183 1905; Zeitschr. f. angew. Chemie 20, 79; 1907; Chem. Zentralbl. 1905, II, 1388) verfahren folgendermaßen: 50 ccm $^1/_1$ N.-Natronlauge bringt man in einen 500 ccm fassenden Erlenmeyerkolben, gibt 50 ccm 3 proz. reines Wasserstoffsuperoxyd hinzu und läßt dann aus einer Pipette genau 3 ccm Formaldehyd einfließen, indem man die Spitze der Pipette bis nahe an die Oberfläche der Flüssigkeit in den Kolben bringt. In den Hals des Kolbens setzt man einen Trichter, stellt den Kolben dann 5 Minuten auf ein Wasserbad und schwenkt diesen einige Male um. Darauf entfernt man den Kolben vom Wasserbade, spült den Trichter mit Wasser ab, kühlt den Kolbeninhalt auf Zimmertemperatur ab und titriert die überschüssige Lauge mit $^1/_1$ N.-Säure und

[1]) Bei Herstellung der Lackmustinktur müssen die rotvioletten Farbstoffe durch Ausziehen mit Alkohol entfernt werden, da sonst der Umschlag nicht scharf ist.

Lackmus als Indikator zurück. Für die Berechnung auf Gewichtsprozent ist noch die Bestimmung des spez. Gew. des Formaldehyds erforderlich.

L. Robin (Zeitschr. f. angew. Chemie 21 (R). 1752; 1908; Chem. Zentralbl. **1907**, II, 2082; Ann. Chim. **13**, 53) gibt der Methode von Blank und Finkenbeiner für die Bestimmung des Formaldehyds in Lösung und für diejenige seiner Polymeren folgende Ausführungsform. Man löst ca. 1 g Trioxymethylen in einem 250-ccm-Kolben in 50 ccm N.-KOH oder N.-NaOH und gibt 20 ccm 10 proz. oder 25 ccm 8 proz. zuvor mit Wasser auf 50 ccm verdünntes Wasserstoffsuperoxyd in Portionen von 5 ccm hinzu, vor jedem neuen Zusatz die stürmische Gasentwicklung abwartend. Nach 15—20 Minuten versetzt man die Flüssigkeit mit 5—6 Tropfen Phenolphtaleinlösung, titriert mit N.-Säure, gibt nach erreichter Neutralität 1 ccm N.-Säure hinzu und mißt den Säureüberschuß mit N.-KOH zurück. Vor der Berechnung des Formaldehydgehaltes hat man in geeigneter Weise die Neutralität des Wasserstoffsuperoxyds und des Trioxymethylens festzustellen und eine ev. Alkalinität oder Acidität zu berücksichtigen. 1 ccm N.-Lauge entspricht 0,03 g CH_2O. — Zur Bestimmung einer Formaldehydlösung sind 5 ccm davon nebst 75 ccm N.-Lauge und 40 ccm 10 proz. Wasserstoffsuperoxydlösung zu verwenden.

Zur Bestimmung des Formaldehyds in Formaldehydpastillen (Trioxymethylen) schlägt E. Rüst (Zeitschr. f. angew. Chemie **19**, 138 1906; Chem. Zentralbl. **1906**, II, 705) nachstehende Arbeitsmethode vor. Zu 1,9—2,0 g fein pulverisiertem Trioxymethylen gibt man in einem 250-ccm-Erlenmeyerkolben etwa 70 ccm N.-Lauge und fügt im Verlaufe einer Stunde ca. 9—10 g reines 30 proz. säurefreies Wasserstoffsuperoxyd („Perhydrol Merck") zu, erst in kleinen Portionen und längeren Zwischenräumen, damit keine zu starke Erwärmung und zu heftiges Schäumen auftritt, später in etwas größerer Menge und schneller. Nach zweistündigem Stehen setzt man den Erlenmeyer (immer mit aufgesetztem Trichter) auf ein Drahtnetz und erwärmt erst vorsichtig und schließlich bis zum Sieden, gibt 1—2 Tropfen alkoholische Phenolphtaleinlösung zu, versetzt mit N.-H_2SO_4 in geringem Überschuß und titriert mit N.-Lauge zurück. 1 ccm N.-Lauge entspricht 0,03 g CH_2O. Auf einen Alkali- oder Schwefelgehalt der Pastillen ist besonders zu prüfen.

N. Schoorl empfiehlt folgende Titrationsvorschrift (Pharmac. Weekbl. **43**, 1155; Chem. Zentralbl. **1906**, II, 1873). Zu 3 g Formaldehydlösung wird ein Gemisch von 50 ccm N.-Alkali und 50 ccm einer vorher neutralisierten 3 proz. Wasserstoffsuperoxydlösung gesetzt, danach das Gemisch 15 Minuten lang auf dem kochenden Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen und Zufügen von Phenolphtaleinpapier als Indikator müssen (gemäß den Vorschriften der Niederländischen Pharmakopöe) 16—17 ccm N.-Säure zur Neutralisation verbraucht werden. Im allgemeinen findet man den Gehalt an Formaldehyd in Prozenten gleich der Anzahl ccm verbrauchtem N.-Alkali.

Auf das Verhalten von Formalyd zu Wasserstoffsuperoxyd

in Gegenwart von Alkali gründen G. B. Frankfurter und R. West (Journ. Amer. Chem. Soc. 27, 714; Chem. Zentralbl. 1905, II., 516) eine gasometrische Bestimmung. Diese fußt auf der Annahme, daß die Reaktion quantitativ nach der Gleichung

$$2\,CH_2O + 2\,KOH + H_2O_2 = 2\,HCO_2K + 2\,H_2O + H_2$$

verlaufe, und der entwickelte Wasserstoff vollkommen rein sei. Zur Bestimmung wird eine Entwicklungsflasche mit Seitenrohr (Scheibler-Finkner) verwendet. In das Seitenrohr werden 1 ccm Aldehyd, in die Flasche 10 ccm H_2O_2 und 20 ccm N.-KOH gebracht; dann wird die Flasche verschlossen und das Wasser im Meßrohr (300 ccm) auf 0^0 gebracht. Wenn die Temperatur konstant geworden ist, wird das Gemisch aus H_2O_2 und KOH in kleinen Mengen zum Aldehyd zufließen gelassen. Wasserstoff wird rasch unter starker Wärmeentwicklung in Freiheit gesetzt. Wenn die Reaktion beendet ist, wird stehen gelassen bis der Generator wieder Zimmertemperatur angenommen hat, und das Volumen des Wasserstoffs abgelesen. Aus dem korrigierten Volumen des Gases kann leicht der Gehalt an CH_2O berechnet werden.

4. Nach Grützner (Arch. d. Pharmazie, Bd. 234, S. 634) reduziert Formaldehyd freie Chlorsäure, nicht aber chlorsaure Salze. Die freie Chlorsäure geht aber nicht sofort in Chlorwasserstoffsäure über, sondern es bilden sich zunächst niedere Sauerstoffsäuren, und dann entsteht durch weiteren Zerfall Chlor, das die nebenbei entstehende Ameisensäure in Kohlensäure und Salzsäure zerlegt. Ist jedoch Silberlösung zugegen, so verläuft der Reduktionsprozeß nach folgender Formel:

$$HClO_3 + 3\,HCOH + AgNO_3 = 3\,HCOOH + AgCl + HNO_3.$$

Durch weitere Versuche stellte Grützner fest, daß aus 1 Mol. $KClO_3$ durch 3 Mol. Formaldehyd 1 Mol. KCl bzw. AgCl entsteht.

Zur maßanalytischen Bestimmung verfährt er folgendermaßen: Annähernd 1 g $KClO_3$ wird in einer Glasstöpselflasche in 20—30 g Wasser gelöst, dann 50 ccm $^1/_{10}$ N.-Silberlösung, 5 ccm der Formaldehydlösung und etwas Salpetersäure hinzugefügt. Man überbindet die Flasche mit Pergamentpapier und erwärmt unter zeitweiligem Umschütteln $^1/_2$ Stunde lang im lauwarmen Wasserbade. Nach dem Erkalten wird, ohne daß das gebildete Chlorsilber entfernt zu werden braucht, der Überschuß der Silberlösung unter Anwendung von Eisenalaun als Indikator mit $^1/_{10}$ N.-Rhodanammoniumlösung zurücktitriert. 1 ccm der $^1/_{10}$ N.-Silberlösung entspricht dem 10 000. Teil von 3 Mol. Formaldehyd = 0,0090 g HCOH.

Durch Wägung des ausgeschiedenen Chlorsilbers kann man die maßanalytisch gewonnenen Resultate auf gravimetrischem Wege kontrollieren.

5. Formaldehyd setzt sich mit gelöstem salzsauren Hydroxylamin im Sinne folgender Gleichung um:

$$NH_2 . OH . HCl + HCHO = CH_2 : N . OH + H_2O + HCl.$$

A. Brochet und R. Cambier (C. r. 120, 449; 1895) gründen auf diese Reaktion eine titrimetrische Methode, bei der als Indikator Methylorange angewendet wird, auf welches salzsaures Hydroxylamin neutral reagiert. (S. auch: Georg Lockemann und F. Croner, „Ein Formaldehyd-

bestimmungsapparat für sehr schnell reagierende Gemische". Desinfektion 2, 670; Chem.-Ztg. 34, I. 203; 1910.)

6. Eine quantitative kolorimetrische Bestimmung läßt sich nach Lebbin (Pharm. Ztg. 42, 18) in Verdünnungen von 1 : 100 000 bis 1 : 1 000 000 analog der Neßler-Reaktion des Wassers mit einer Resorcinnatronlösung (Bereitung s. S. 652) ausführen. Da aber bei starken Verdünnungsgraden keine stabilen Trübungen entstehen, so muß das Erhitzen mit der Resorcinlauge bei allen Vergleichsflüssigkeiten simultan ausgeführt weren. Je 5 ccm Resorcinlauge und der zu untersuchenden Flüssigkeit gibt man in gleich starke Probiergläser, schüttelt um, stellt sie gleichzeitig in ein gemeinsames Becherglas mit Glycerin und erhitzt.

7. Nach C. Neuberg (Ber 32. 1963; 1899) versetzt man eine kalte wäßrige Lösung von reinstem (mehrfach umkrystallisierten) salzsauren Dihydrazindiphenyl[1]) langsam und unter beständigem Umrühren mit der formaldehydhaltigen Flüssigkeit und erwärmt im Verlauf einer Viertelstunde sehr allmählich auf 50—60°. Dann läßt man absetzen, filtriert ohne weiteren Verzug am besten in einen Gooch-Tiegel an der Saugpumpe und wäscht das Hydrazon erst mit heißem Wasser, dann mit Alkohol und absolutem Äther und trocknet im Schrank bei 90°. Dabei muß der Tiegelinhalt seine hellgelbe Farbe bewahren. Nur dann und bei gehöriger Verdünnung erhält man brauchbare Resultate. Diese ist so zu wählen, daß die Lösung 1—2 Teile Formaldehyd auf 1000 Teile Wasser enthält. (Zusammensetzung des Hydrazons s. S. 653.)

Dieser Methode kann man sich mit Vorteil bedienen, wenn man den Formaldehyd in Gemischen mit beliebigen Aldehyden, Ketonen oder Säuren usw. quantitativ bestimmen will, wo die titrimetrischen Methoden versagen. In diesen Fällen setzt man vor Zugabe des p-Dihydrazinodiphenylchlorhydrats zu der zu prüfenden Flüssigkeit das gleiche bis das doppelte Volumen an absolutem Äthyl- oder besser Methylalkohol, je nach der Menge anderer Bestandteile, und verfährt im übrigen, wie für reine Aldehydlösungen angegeben ist.

Sind außer Formaldehyd keine auf das Hydrazinsalz, Jod und Thiosulfat wirkenden Körper zugegen, so kann man den Aldehyd auch titrimetrisch bestimmen, indem man in der vom Methylendiphenylendihydrazon durch Filtration getrennten Flüssigkeit das nicht verbrauchte Hydrazin nach der Methode von E. v. Meyer (Journ. f. prakt. Chemie (2) 36, 115) mittels Jod und Thiosulfat zurücktitriert. Doch muß man auch hierbei sehr große Verdünnungen anwenden, weshalb die Methode von Blank und Finkenbeiner (s. oben) den Vorzug verdient.

8. Gasvolumetrische Methode von E. Riegler (Zeitschr. f. analyt. Chemie 40, 92; Chem. Zentralbl. **1900**. I. 857). Bringt man Hydrazinsulfat mit Jodsäurelösung zusammen, so wird sämtlicher Stickstoff frei:

$$5\,(N_2H_4 \,.\, H_2SO_4) + 4\,HJO_3 = 5\,N_2 + 12\,H_2O + 5\,H_2SO_4 + 4\,J.$$

Formaldehyd verbindet sich aber mit dem Hydrazin zu einem

[1]) Dasselbe muß sich in Wasser ohne Rückstand lösen.

Hydrazon, das erst nach einiger Zeit durch Jodsäure zerlegt wird. Bei der Zersetzung einer Hydrazinsulfatlösung bekannten Gehaltes mit und ohne Formaldehydzusatz läßt sich somit aus der Differenz der entwickelten Volume N die Formaldehydmenge berechnen, da 1 ccm N bei 0^0 und 760 mm Druck 2.7 mg Formaldehyd entspricht.

Zur Durchführung des Verfahrens wird das Knop - Wagnersche Azotometer benützt. Als Lösungen dienen:

1 g Hydrazinsulfat in 100 ccm Wasser und
5 g reine krystallisierte Jodsäure in 50 ccm Wasser.

Man pipettiert genau 20 ccm der Hydrazinsulfatlösung in das äußere Entwicklungsgefäß des Azotometers, gibt 20 ccm Wasser hinzu und bringt 5 ccm Jodsäurelösung in das innere Gefäß. Nachdem das Entwicklungsgefäß mit einem Kautschukpfropfen verschlossen worden ist, senkt man dieses in den Kühlzylinder, der mit kaltem Wasser gefüllt ist, so tief ein, daß der Kautschukstopfen gerade noch mit Wasser bedeckt wird. Nach Verlauf von 10 Minuten wird der Wasserspiegel genau auf den Nullpunkt der graduierten Röhre eingestellt, der Glashahn fest eingesetzt und so gestellt, daß das Entwicklungsgefäß mit dem graduierten Rohr in Verbindung bleibt. Man nimmt nun das Entwicklungsgefäß aus dem Kühlzylinder heraus und schüttelt $^1/_2$ Minute kräftig um, indem man vorher 20 ccm Wasser durch den Quetschhahn hat abfließen lassen. Nach Ablauf von 2 Minuten seit dem Zurückstellen des Entwicklungsgefäßes in den Kühlzylinder wird das entwickelte Volum Stickstoff abgelesen. Nun g bt man genau 20 ccm der Hydrazinsulfatlösung in ein Kölbchen, fügt mittels einer Pipette ein bestimmtes Volum von der zu prüfenden wäßrigen Formaldehydlösung, worin aber nicht mehr als höchstens 0,08 g Formaldehyd enthalten sein dürfen, hinzu, schüttelt, läßt die Mischung $^1/_4$ Stunde stehen, bringt diese in das gereinigte äußere Entwicklungsgefäß des Azotometers, spült das Kölbchen mit destilliertem Wasser aus und bringt soviel davon ins Entwicklungsgefäß, daß das Volum nebst dem zur Bestimmung verwendeten Formaldehyd etwa 20 ccm beträgt. In das Innere des Gefäßes läßt man mittels Pipette 5 ccm von der 10 proz. Jodsäurelösung einfließen und verfährt wie oben.

9. Gewichtsanalytische Bestimmung des Formaldehyds in seinen Lösungen mittels Silbernitrats nach L. Vanino (Zeitschr. f. analyt. Chemie **40**, 720; 1901; Chem. Zentralbl. **1902**, I, 142). Versetzt man eine Formaldehydlösung mit Silbernitrat und Natronlauge, so scheidet sich elementares Silber und Silberoxyd aus. Gibt man zu diesem Gemisch verd. Essigsäure, so geht das Silberoxyd in Lösung, während das ausgeschiedene Silber unverändert zurückbleibt. Die in Betracht kommenden Reaktionen sind folgende:

$$4\,AgNO_3 + 4\,NaOH = 2\,Ag_2O + 4\,NaNO_3 + 2\,H_2O$$

$$2\,Ag_2O + 2\,NaOH + 2\,CH_2O = 2\,HCOONa + 4\,Ag + 2\,H_2O.$$

Zur Ausführung löst man 2 g Silbernitrat in Wasser, gibt reine chlorfreie Natronlauge bis zu stark alkalischer Reaktion hinzu, läßt dann sofort unter Umrühren in die Mischung 5 ccm einer Formaldehyd-

lösung, aus 10 ccm käuflichem Formalin und 100 ccm Wasser hergestellt, zufließen und stellt das Gemisch, vor Licht geschützt, beiseite. Nach ca. 1/4 Stunde gißt man die klare, überstehende Flüssigkeit auf ein zuvor gewogenes Filter, digeriert den Niederschlag 3—4 mal mit ungefähr 5 proz. Essigsäure, bringt ihn aufs Filter, wäscht mit durch Essigsäure schwach angesäuertem Wasser bis zur Silberfreiheit aus, trocknet bei 105° und wägt. (S. auch: C. Goldschmidt. Fischer. Jahresb. **1905**, II, 11; Zeitschr. f. prakt. Chemie **1905**, 343, 536.)

10. Die Bestimmung des Formaldehyds durch $KMnO_4$ nach Smith (The Analyst 21, 148) leidet unter der schweren Erkennbarkeit des Endpunktes der Reaktion.

L. Vanino u. E. Seitter (Zeitschr. f. analyt. Chemie **40**, 587; 1901; Chem. Zentralbl. **1901**, II, 1217) haben gefunden, daß man in stark schwefelsaurer Lösung unter Zuhilfenahme von H_2O_2 gute Resultate erhält. Man bringt 35 ccm 2/10 N.-Kaliumpermanganatlösung am besten in eine gut schließende Glasstöpselflasche von ca. 250 g Inhalt, verdünnt mit einer zuvor hergestellten und abgekühlten Mischung von 30 g konz. Schwefelsäure und 50 g Wasser und läßt in diese Flüssigkeit 5 ccm einer ca. 1 proz. Formalinlösung, die man zuvor durch Verdünnen von 10 ccm käuflichem Formalin auf 400 ccm erhalten hat, langsam unter stetem Umschütteln eintropfen. Man verschließt nun die Flasche, stellt unter zeitweiligem Umschütteln 10 Minuten beiseite und mißt den Überschuß von $KMnO_4$ mit einer empirischen, gegen $KMnO_4$ eingestellten, etwa 1/10 N.-H_2O_2-Lösung zurück. (Nach H. Großmann und A. Aufrecht (Ber. 39, 2455; 1906; Zeitschr. f. angew. Chemie 20, 962; 1907) ist zur vollständigen Oxydation mindestens eine Stunde erforderlich.)

11. Eine weitere Formaldehydbestimmung von A. Pfaff (Chem. Ztg. 26, 701; 1902) gründet sich auf die von Curtius und Pulvermacher (Ber. 26, 2360; 1893) beobachtete Bildung von Formalazin aus Formaldehyd und Hydrazin:

$$2\,CH_2O + N_2H_4H_2O = C_2H_4N_2 + 3\,H_2O.$$

Man verwendet eine Lösung von bekanntem Hydrazinhydratgehalte, deren Titer mit 1/10 N.-Schwefelsäure bestimmt wurde. Das Hydrazinhydrat wird im Überschusse mit der zu untersuchenden Formaldehydlösung digeriert und das nicht gebundene Hydrazinhydrat mit 1/10 N.-Schwefelsäure zurücktitriert. Als Indikator dient Methylorange. Für die Berechnung ist zu beachten, daß 1 Mol. Schwefelsäure 2 Mol. Hydrazin addiert, und daß das Diammoniumsemisulfat, $(N_2H_4)_2H_2SO_4$, nicht das Diammoniumsulfat, $N_2H_4H_2SO_4$, sich bildet. Da der Titer des Hydrazinhydrates sich in kurzer Zeit ändert, so ist er vor jeder Bestimmung mit 1/10 N.-Schwefelsäure zu kontrollieren; man kann die Färbung dieser Flüssigkeit als Vergleichsfarbe bei der Rücktitration gebrauchen.

12. Zur Bestimmung des Formaldehyds, bzw. vice versa des Katechins, ist nach R. Clauser das Kondensationsprodukt beider brauchbar (R. Clauser, Ber. 36, 106; 1903). 20 g Katechin (lufttrocken,

mit 15 % Wasser) werden in 200 ccm Wasser heiß gelöst, mit 1 ccm 5 proz. Salzsäure und 30 ccm 40 proz. Formaldehydlösung versetzt und eine Stunde am Wasserbad digeriert. Fast alsogleich mit dem Formaldehydzusatze scheidet sich ein flockiger fast weißer amorpher Niederschlag aus. Nach dem Absaugen und Trocknen im Vakuum hinterbleibt das Reaktionsprodukt in einer Menge von 17 g.

Clauser glaubt, daß die Reaktion sich zur quantitativen Bestimmung von Formaldehyd als auch von Katechin recht wohl eignen dürfte.

13. Clemens Kleber empfiehlt folgende einfache Methode zur Bestimmung des Formaldehyds und Paraformaldehyds. Man gibt zu der konz. Lösung von Natriumbisulfit, wie sie im Handel zu haben ist, so viel Ätznatron, bis der Geruch nach SO_2 völlig verschwunden ist, und verdünnt dann soweit mit Wasser, daß 30 ccm der Lösung genau 50 ccm N.-NaOH, Phenolphtalein als Indikator, entsprechen. 5 ccm der Formaldehydlösung, die meist sauer reagiert, neutralisiert man, Phenolphtalein als Indikator, mit etwas NaOH und titriert jetzt mit obiger Bisulfitlösung, bis die entstehende Rötung wieder verschwindet. Konz. Lösungen kann man infolge eigener Erwärmung glatt zu Ende titrieren, verdünntere wärmt man zum Schluß etwas an. Bei der angegebenen Verdünnung geben die verbrauchten ccm Bisulfitlösung gleich g Formaldehyd in 100 Vol. Flüssigkeit. Bei Paraformaldehyd löst man 2 g Substanz in etwas Wasser und titriert ebenso. 1 ccm Bisulfitlösung = 0,05 g Paraformaldehyd. Die eingestellte Na-Bisulfitlösung ist so lange brauchbar, als nicht wieder ein stärkerer Geruch nach SO_2 in ihr auftritt (Pharmaceut. Review 22, 1894).

14. M. Ripper (Monatsh. f. Ch. 21, 1079; 1900; Chem. Zentralbl. **1900**, I, 477) beschreibt folgende maßanalytische Methode, die allgemeine Anwendbarkeit besitzt.

Man versetzt eine wäßrige Aldehydlösung mit einer überschüssigen Menge Alkalibisulfitlösung, deren Gehalt an SO_2 vorher durch Jod ermittelt worden ist; nach kurzer Zeit ist aller Aldehyd an das Bisulfit gebunden, das in dieser Form durch Jod nicht oxydiert wird. Man titriert die freie schweflige Säure zurück und hat in der Differenz ein Maß für die Menge des Aldehyds. Am besten wird eine wäßrige $^1/_2$ proz. Aldehydlösung und eine Lösung von 12 g $KHSO_3$ im Liter verwendet, da bei diesen Konzentrationsverhältnissen bei der Titration eine Reduktion der entstehenden H_2SO_4 durch Jod nicht zu befürchten ist. (Ist auch für Acetaldehyd, Benzaldehyd usw. anwendbar.)

15. A. Seyewetz und Gibello (Bull. Soc. Chim. Paris (3), **31**, 691; Chem. Zentralbl. **1904**, II, 263) gründen die Bestimmung des Formaldehyds und seiner Polymeren auf folgende Tatsachen.

In der Kälte reagieren Formaldehyd und Natriumsulfit allein nicht aufeinander. Zusatz von H_2SO_4 zu dieser Lösung ruft Zersetzung des Sulfits in Bisulfit und Sulfat hervor, wobei das Bisulfit sofort vom Formaldehyd absorbiert wird. Da die Formaldehyd-Bisulfitverbindung gegen Phenolphtalein neutral reagiert, entfärbt die H_2SO_4 das Phenolphtalein nicht eher, als bis sämtlicher Formaldehyd in die Bisulfitver-

bindung übergegangen ist. Die Reaktion verläuft also im Sinne der folgenden Gleichung:

$$6\,Na_2\,SO_3 + 2\,(CH_2\,O)_3 + 3\,H_2\,SO_4 = 2\,[(Na\,HSO_3)_3\,.\,(CH_2\,O)_3]_2 + 3\,Na_2\,SO_4.$$

Diese Reaktion läßt sich sehr gut zur raschen Titration der Formaldehydpolymeren verwenden. Man benutzt für derartige Bestimmungen eine etwa 20 proz. Natriumsulfitlösung, ermittelt zuvor in 20 ccm dieser Lösung in Gegenwart eines Tropfens einer alkohol. 2 proz. Phenolphtaleinlösung die Menge titrierter Säure, die zur Neutralisation der alkal. Reaktion der Sulfitlösung nötig ist, löst dann in 20 ccm der Natriumsulfitlösung 0,5—0,7 g des fraglichen Trioxymethylens auf und titriert. Ein Überschuß von Natriumsulfit ist notwendig, um die augenblickliche Bildung der Bisulfitverbindung zu sichern. Vorteilhaft ist, nicht mehr Phenolphtalein zuzusetzen, als gerade nötig ist.

16. G. Lemme (Chem.-Ztg. 27, 896; 1903) gründet die Bestimmung Formaldehyd in Lösungen auf die Umsetzung:

$$HCOH + Na_2\,SO_3 + H_2\,O = CH_2\,(OH)\,SO_3\,Na + Na\,OH.$$

Er titriert das frei werdende Natron mit Schwefelsäure.

17. Die jodometrische Methode von Romijn (Zeitschr. f. analyt. Chem. 36, 18; 1897) führen W. Fresenius und L. Grünhut (Zeitschr. f. analyt. Chem. 44, 13; 1905; Chem. Zentralbl. **1905**, I, 630) folgendermaßen aus.

25 ccm Formol werden genau in ein tariertes Wägeglas mit eingeriebenem Glasstopfen eingewogen und verlustlos in ½-Literkolben übergespült; man füllt zur Marke auf, mißt 5 ccm der Lösung möglichst genau ab, bringt sie in eine Stöpselflasche mit gut eingeriebenem Glasstopfen und fügt schnell 30 ccm N.-Na OH hinzu, die man nur mit dem Meßzylinder abzumessen braucht. Sogleich läßt man unter beständigem Umschwenken aus einer Bürette etwa 50 ccm $^1/_5$ N.-Jodlösung zufließen, bis die Flüssigkeit lebhaft gelb erscheint. Man verstopft die Flasche, schüttelt noch eine halbe Minute lang gut um, säuert mit 40 ccm N.-$H_2\,SO_4$ (im Meßzylinder gemessen) an und titriert nach kurzem Stehen — währenddessen die Flasche verschlossen bleibt — den Überschuß des Jods mit $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung. Auf einen Jodgehalt des verwendeten KJ und einen Nitritgehalt der Lauge muß man besonders achten. Von Nebenbestandteilen des Formaldehyds, die die Methode stören könnten, haben Verfasser bisher Aceton und Äthylalkohol nie angetroffen. Beide würden sich durch Jodoformbildung verraten.

18. Ebenso einfach und genau wie die Romijnsche Methode ist nach C. E. Male (Pharm. Journ. [4] 20, 844; Chem. Zentralbl. **1905**, II, 273) diejenige von H. Schiff, die auf der Reaktion des Formaldehyds mit Chlorammonium in alkalischer Lösung beruht:

$$2\,NH_4\,Cl + 3\,CH_2O + 2\,KOH = N_2\,(CH_2)_3 + 2\,K\,Cl + 5\,H_2O$$

Man verfährt folgendermaßen: Zu einer Lösung von 2 g Chloram-

monium in 20 ccm Wasser, die sich in einer 200-ccm-Flasche befindet, gibt man 20 ccm einer mit Natronlauge neutralisierten Formaldehyd-Lösung (bereitet aus 10 ccm auf 100 ccm mit Wasser verdünnter Formaldehydlösung und 25 ccm $^1/_1$ N.-NaOH), verschließt die Flasche und bestimmt nach einer Stunde mit $^1/_2$N.-H_2SO_4 unter Verwendung von Rosolsäure oder Lackmus als Indikator den Alkaliüberschuß. Der Verbrauch von 1 ccm Na OH bei der Reaktion zeigt 0,045 g Formaldehyd an.

19. Bei Anwesenheit anderer Aldehyde empfiehlt sich die Cyankaliummethode. Man versetzt die Formaldehydlösung mit Cyankalium (1 T. KCN, 150 T. Wasser), gießt das Gemisch in $^1/_{10}$ N.-Silberlösung, die mit wenig Salpetersäure angesäuert ist, und titriert den Überschuß des Silbers mit NH_4SCN. 1 Mol. Formaldehyd bindet 1 Mol. KCN. (Romijn, Zeitschr. f. analyt. Chem. **36**, 18; 1897; Chem. Zentralbl. **1897**, I, 310.)

20. Nach W. Braeutigam (Pharm. Zentralhalle 51, 915; Chem. Zentralbl. **1910**, II, 1407) setzt sich Formaldehyd mit Chlorkalk zu $CaCO_3$ um nach folgender Gleichung:

$$CH_2 + CaOCl_2 = HC . OOH + CaCl_2.$$
$$HCOON + CaOCl_2 = CO_2 + H_2O + CaCl_2.$$
$$2 CaOCl_2 + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + CaCl_2 + 2 HClO.$$

Diese Reaktion eignet sich zur Bestimmung von Formaldehyd. Zu diesem Zwecke werden 300 g einer frisch bereiteten konz. Lösung von Chlorkalk mit zirka 1 g Formaldehyd in 10 g Wasser durchgeschüttelt. Beim Stehen der Lösung scheidet sich die Hauptmenge $CaCO_3$ ab. Das Filtrat wird fast bis zum Kochen erhitzt, wobei sich noch geringe Mengen $CaCO_3$ ausscheiden können. Durch Einwirkung von Licht wird die Reaktion beschleunigt, es kann sich aber hierbei chlorsaures Calcium bilden, das den Formaldehyd erst in der Wärme zersetzt.

21. Grünhut (Zeitschr. f. analyt. Chemie **39**, 329; 1900) hat darauf hingewiesen, daß gewisse Alkaloide mit Formaldehyd sehr charakteristische Farbenreaktionen geben. F. Bonnet jgr. (Journ. Amer. Chem. Soc. 27, 601; Chem. Zentralbl. **1905**, II, 76) zeigt, daß diese Reaktionen nicht nur für den qualitativen Nachweis, sondern in einigen Fällen auch zur quantitativen Bestimmung von Formaldehyd benutzt werden können. Wird auf eine Formaldehyd enthaltende Substanz ein Uhrglas mit 1 ccm schwefelsaurer Morphinlösung gestellt bzw. auf ihr schwimmen gelassen und die Schale mit einem größeren Uhrglas bedeckt, so wird die Morphinlösung, je nach dem Formaldehydgehalt, mehr oder weniger schnell und mehr oder weniger stark gefärbt, und zwar von rosa bis dunkelblau. Die Färbung wird durch die Einwirkung der Formaldehyddämpfe auf das Morphin veranlaßt. Es kann nach dieser Methode noch ein Gehalt von 4 : 1 Million nachgewiesen werden. Die Morphinlösung wird dargestellt durch Auflösen von 0,35 g weißem krystallisierten Morphinsulfat in 100 ccm konz. kalter, chemisch reiner Schwefelsäure

von 1,84 spez. Gew. Sie muß, weil sie nicht haltbar ist, stets frisch bereitet werden. (Durch Vergleich mit Normallösung konnte der Formaldehydgehalt von Milch quantitativ bestimmt werden.)

Bernhard H. Smith[1]) kommt bei einer vergleichenden Untersuchung der verschiedenen Verfahren zur Bestimmung des Formaldehyds zu folgenden Schlußfolgerungen.

Die Methode von Blank und Finkenbeiner ist besonders für konzentrierte Lösungen geeignet und gibt hier sichere Resultate. Wichtig ist, daß man nach dem Zusatz des Wasserstoffsuperoxyds einige Minuten wartet, ehe man zurücktitriert.

Das Leglersche Verfahren gibt etwas niedrigere Resultate als die erste Methode. Die Rücktitration erfolgte nach 24 Stunden unter Benutzung von Rosolsäure als Indikator. Der Endpunkt der Titration war nicht scharf.

Die gewichtsanalytische Hexamethylentetraminmethode ist praktisch unbrauchbar, weil das Hexamethylentetramin beim Trocknen fortwährend an Gewicht abnimmt.

Die Oxydation des Formaldehyds mit Jod nach Romijn und anderen gibt gute Resultate in verdünnten Formaldehydlösungen, und ähnlich verhält es sich mit dem Cyankaliumverfahren, das noch die Bestimmung von 1 Teil Formaldehyd in 100 000 Teilen Wasser gestattet.

Mit der volumetrischen Bestimmung durch Anilinlösung waren keine Resultate zu erhalten, da der Endpunkt der Titration nicht erkannt werden konnte.

R. H. Williams (Journ. Americ. Chem. Soc. 27, 596; Chem. Zentralbl. **1905**, II, 76) gelangt zu folgenden Resultaten: 1. Die jodometrische Methode ist schnell und genau und bei reinen verdünnten Lösungen anderen Methoden vorzuziehen. 2. Die Wasserstoffsuperoxydmethode ist bei starken konzentrierten Lösungen die am meisten befriedigende. 3. Die KCN-Methode ist für verdünnte unreine Lösungen zu empfehlen. Die Resultate sind niedriger als bei der Oxydationsmethode. 4. Der Endpunkt bei der Leglerschen Methode ist nicht deutlich. 5. Vorhandenes Paraformaldehyd verhält sich wie Formaldehyd. 6. Die Abweichungen der Resultate, die bei den verschiedenen Arten der Methoden erhalten werden, sind durch Ursachen veranlaßt, die in den Methoden selbst liegen.

Nach J. Russ und B. Larsen (Zeitschr. f. angew. Chemie **20**, 962; 1907; Fischer, Jahresb. **1906**, II, 6; Mitt. d. k. k. Technolog. Gew.-Museums Wien, **16** [1906], 85) geben das jodometrische, das Ammoniak- und das Sulfit-Verfahren bei reinem Aldehyd übereinstimmende Werte, nicht aber bei Handelsaldehyd, der stets wenige Prozente Methylalkohol enthält. Bei Handelsaldehyd müssen stets bestimmte Konzentrationen innegehalten werden, um die Bildung von Paraformaldehyd zu vermeiden.

[1]) J. Am. Chem. Soc. **25**, 1028, 1903; Zeitschr. f. angew. Chemie **17**, 303; 1904; siehe auch: Z. Pěska, Chem.-Ztg. **25**, 743; 1901; A. G. Craig, Journ. Americ. Chem. Soc. **23**, 638; O. Blank und H. Finkenbeiner, Chem.-Ztg. **25**, 794; 1901; C. Wällnitz, Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 326; 1902.

Die jodometrische und die Ammoniakmethode geben innerhalb der Konzentration von 0.5 % bis 40 % brauchbare Resultate, bei Konzentrationen aber, die unterhalb 0,5 % liegen, werden viel zu hohe Werte erhalten.

Der Formaldehyd wird in der Farbenindustrie gebraucht zur Herstellung von Diphenylmethanderivaten (Auramin), von Triphenylmethanfarbstoffen (Neufuchsin. Formylviolett, Helvetiablau, Aurintricarbonsäure) und von einigen Farbstoffen der Akridinreihe: ferner für Hydrosulfitpräparate.

Bestimmung von Methylalkohol in Formaldehyd.

1. Methode des Vereins für chemische Industrie (Zeitschr. f. analyt. Chem. 39, 62; 1900).

In ein gewogenes 100-ccm-Kölbchen werden 10 g Formaldehyd von höchstens 40 % Aldehydgehalt abgewogen und nach dem Auffüllen mit destilliertem Wasser zur Marke von dieser verdünnten Flüssigkeit 5 ccm mit 100 ccm einer Kaliumbichromatlösung, die im Liter 29,52 g Kaliumbichromat und 32 g Schwefelsäure (konzentriert) enthält, im zugeschmolzenen Rohr 6 Stunden auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit verdünnt man diese auf 250 ccm und titriert davon 25 ccm unter Zusatz von Jodkalium und Salzsäure mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung. Vor der Titration muß die Lösung mit Jodkalium und Salzsäure 5 Minuten lang geschüttelt werden.

Beispiel: 25 ccm der verdünnten Kaliumbichromatlösung verbrauchten 15.3 ccm $^1/_{10}$ N.-Thiosulfat, die 0,0752 g Kaliumbichromat entsprechen. Demnach enthält die ganze Lösung (250 ccm) 0,752 g Kaliumbichromat. Angewandt wurden 100 ccm Kaliumbichromatlösung, die 2,952 g Kaliumbichromat enthalten; also waren zur Oxydation von Formaldehyd, Ameisensäure und eventuell vorhandenem Methylalkohol 2,2 g Kaliumbichromat verbraucht. Eine Analyse des Aldehyds hätte 40.3 % Aldehyd und 0,1 % Ameisensäure ergeben, so wären in 5 ccm, entsprechend 0,5 g Formaldehydlösung, 0.2015 g Formaldehyd und 0.0005 g Ameisensäure vorhanden.

Die 0,2015 g Formaldehyd brauchen zur vollständigen Oxydation	1,32 g $K_2Cr_2O_7$
Die 0,0005 g Ameisensäure brauchen zur vollständigen Oxydation	0,001 g $K_2Cr_2O_7$
Summa:	1,321 g $K_2Cr_2O_7$

Demnach sind für Methylalkohol 2,2—1,321 = 0,879 g Kaliumbichromat verbraucht, entsprechend 0,0953 g Methylalkohol = 19,06 % nach der Formel:

$$CH_3OH + K_2Cr_2O_7 + 4\,H_2SO_4 = CO_2 + 6\,H_2O + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3.$$

2. Für die rasche Bestimmung eignet sich nach Blank und Finkenbeiner (Ber. 39, 1326; 1906; Fischer, Jahresber. 1906, II, 6) folgendes Verfahren, das, vorausgesetzt, daß die zu untersuchende Lö-

sung nur Formaldehyd, Methylalkohol und Wasser (ev. Spuren von Ameisensäure) enthält, sehr genaue Resultate ergibt.

1 g der zu prüfenden Formaldehydlösung wird in einem kleinen offenen Wägegläschen abgewogen und in ein Gemisch von 50 ccm $^2/_1$ N.-Chromsäurelösung (66,86 g Chromsäure im Liter) und 20 ccm reiner konz. Schwefelsäure von 98 % eingetragen. Nach etwa 12 Stunden langem Stehenlassen wird die Flüssigkeit zu 1 Liter verdünnt; hierauf werden 50 ccm der verdünnten Lösung mit einem Körnchen Kaliumjodid versetzt und mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung zurücktitriert.

$$H\,.\,CHO + O_2 = CO_2 + H_2O$$
$$CH_3\,.\,OH + 3\,O = CO_2 + 2\,H_2O$$

Berechnung (unter der Voraussetzung, daß genau 1 g Formaldehyd abgewogen wurde): Angewandter Sauerstoff: 0,8 g; übriggebliebener Sauerstoff nach der Reaktion: 0,016 mal Anzahl verbrauchter ccm Thiosulfatlösung. Differenz = verbrauchter Sauerstoff im ganzen = a.

Zur Oxydation von Formaldehyd verbrauchter Sauerstoff:

$$\frac{32\,.\,\frac{\text{Proz.-Gehalt}}{100}}{30} = b.$$

Zur Oxydation von Methylalkohol verbrauchter Sauerstoff: a — b %

$$\text{Methylalkohol} = \frac{32\,(a - b)\,.\,100}{48}$$

Will man die Analyse rascher ausführen, so kann man, nachdem die erste heftige Reaktion vorüber ist, auf freiem Feuer erhitzen, darf aber nicht mehr als $^1/_3$ des Volums der Flüssigkeit verdampfen, weil sonst die Chromsäure zersetzt würde, und muß dann sofort auf 1 Teil auffüllen. Die Analyse nimmt so ca. 1—1½ Stunden in Anspruch.

3. Eine andere Methode beruht auf der bekannten Gleichung:

$$2\,HCHO + NaOH = CH_3OH + HCOONa.$$

Man wiegt 100 g Formol in einen widerstandsfähigen, nicht zu kleinen Rundkolben, fügt 700 g Doppelt-Normalnatronlauge zu, setzt auf den Kolben einen guten Rückflußkühler, der mit Wasser, und drüber einen zweiten Schlangenkühler, der mit Eis gekühlt wird, und erhitzt 2 Stunden zum Sieden. Wendet man nicht große und kalte Kühlgefäße an, so hat man leicht wesentliche Verluste und bekommt zu niedrige Werte für den Methylalkohol. Nachdem der Apparat wieder erkaltet ist, entfernt man den Rückflußkühler und destilliert bei guter Kühlung 300—400 ccm ab. Im Destillat wird der Methylalkoholgehalt durch genaue Bestimmung des spezifischen Gewichtes ermittelt und daraus der Methylalkoholgehalt des angewandten Formols berechnet. Da sich der vorhandene Aldehyd nach obiger Gleichung spaltet, hat man im Destillat erstens den daraus entstandenen Methylalkohol, zweitens den von vornherein vorhandenen Methylalkohol. Aus dem bekannten Gehalt an Form-

aldehyd berechnet man den ersteren, zieht ihn vom Gesamtmethylalkohol ab und hat als Differenz den im analysierten Formol anwesenden freien Methylalkohol. Das spezifische Gewicht des Destillates muß sehr genau pyknometrisch bestimmt werden, die vierte Dezimale muß noch genau sein und die Berechnung an der Hand einer genauen Tabelle geschehen. Es ist rätlich, eine möglichst reine Lauge anzuwenden. Die Resultate sind meist erträglich richtig, leider aber nicht absolut sicher, weil die Umsetzung manchmal nicht nur nach obiger Gleichung verläuft, sondern aus dem Formol andere Körper, Zucker usw., gebildet werden, was dazu führt, daß man den Gehalt an freiem Methylalkohol zu niedrig findet, z. B. statt 20 % nur 18 %. Größer dürfte der Fehler nie werden.

4. Ein weiteres Verfahren beruht auf der Bindung des Formaldehyds durch Kondensation mit einem geeigneten Körper, Entfernung des Methylalkohols durch Destillation und Ermittlung des spez. Gewichtes im Destillat (R. Gnehm und F. Kaufler, Zeitschr. f. angew. Chemie 17, 673: 1904 und 18, 93; 1905) und wird folgendermaßen ausgeführt.

40 ccm Wasser werden in einem Kölbchen zum Sieden erhitzt, dann portionenweise 110 g[1]) sulfanilsaures Natrium (krystallisiert) eingetragen und bis zur vollständigen Lösung weitergekocht; darauf wird schnell abgekühlt, der Krystallkuchen mit einem Glasstab etwas zerteilt und genau 20 ccm der zu untersuchenden Formaldehydlösung einfließen gelassen. Man verschließt mit einem Kork und läßt unter zeitweiligem Schütteln 3—4 Stunden stehen; will man die Zeit abkürzen, so stellt man den Kolben in ein Wasserbad, das auf 35—40° gehalten wird, wobei die Reaktion in 1½—2 Stunden vollzogen ist. Nach dieser Zeit ist der Formaldehydgeruch verschwunden, die Krystalle des sulfanilsauren Natriums sind fast ganz gelöst, und der Inhalt des Kolbens ist ziemlich dickflüssig geworden.

(Wenn das sulfanilsaure Natrium direkt verwendet wird, ohne auf die angegebene Art in feine Verteilung gebracht zu werden, so dauert die Kondensation wesentlich länger.)

Sodann wird der Kolben durch einen Destillieraufsatz mit Glasperlen mit einem langen Röhrenkühler verbunden und der Inhalt auf dem Sandbade oder besser aus einem Ölbade (Temperatur 125—145°) destilliert. Man treibt 30—35 ccm über, spült den Kühler mit Wasser nach und füllt in einem Meßkolben auf 50 ccm auf. Es empfiehlt sich, zur Vermeidung von Destillationsverlusten Kühler und Kölbchen vor der Destillation zu befeuchten, da die ersten übergehenden Tropfen besonders reich an Methylalkohol sind. Als Kühler hat sich derjenige von Sauer und Göckel[2]) recht gut bewährt, da die Vorlage luftdicht angeschlossen werden kann.

Im Destillate wird die Dichte mittels Pyknometer bestimmt; bei den großen Fehlern, die eine von 15° abweichende Temperatur verur-

---

[1]) Bei niedrigprozentigen Produkten genügen 90 g sulfanilsaures Natron und 35 ccm Wasser.

[2]) Kühler mit zwei Kühlröhren.

sacht, muß ein Pyknometer mit eingeschliffenem Thermometer verwendet werden. Der Inhalt des Meßkolbens wird durch Einstellen in Wasser von 10—12° abgekühlt, in das Pyknometer eingegossen und die Temperatur durch Belassen an einem mäßig warmen Orte langsam bis 15° steigen gelassen; sowie diese erreicht ist, wird das Pyknometer mit faserfreiem Filtrierpapier abgetupft, die Abschlußklappe aufgesetzt und nach kurzem Verweilen im Wageraum die Wägung vorgenommen. Vorher wird das Gewicht des leeren Pyknometers und das Gewicht bei Füllung mit destilliertem Wasser von 15° bestimmt. Da die Methode für technische Zwecke bestimmt ist, sind in nachstehender Tabelle die Dichten angegeben, wie sie, bezogen auf destilliertes Wasser von 15°, ohne Reduktion auf den luftleeren Raum erhalten werden. Die erhaltenen Werte sind mit 2,5 zu multiplizieren, da 20 ccm auf 50 ccm verdünnt wurden. Bei der hier angegebenen Arbeitsweise, d. h. ohne Thermostaten und ohne jene Vorsichtsmaßregeln, die bei einer Präzisionsbestimmung notwendig wären, lassen sich die Dichten derart bestimmen, daß die Abweichungen höchstens 0,0001 betragen, somit auch nach der Multiplikation mit 2,5 der hierdurch veranlaßten Fehler unter 0,2 % bleibt. Die genauen spez. Gewichte des verdünnten Methylalkohols sind in der Arbeit von Dittmar und Fawsitt [1]) enthalten und bestätigen nach erfolgter Umrechnung die hier angegebenen Zahlen.

Bezeichnet man mit

P_0 das Gewicht des leeren Pyknometers,
P_w das Gew. des P. mit Wasser bei 15°,
P - - - - - d. Lösung bei 15°,

so ist die Dichte $d\,\frac{15}{15} = \frac{P - P_0}{P_w - P_0}$.

Aus einer Reihe von Dichtebestimmungen von Methylalkohol-Wassermischungen von 0—10 g Methylalkohol auf 100 ccm Flüssigkeit läßt sich empirisch die Formel ableiten:

$$d\,\frac{15}{15} = 1 - 0{,}00189\,p + 0.00002\,p,$$

wobei p die Gramme Methylalkohol in 100 ccm bedeutet.

So wurde gefunden:

g Methylalkohol in 100 ccm	$d\,\frac{15}{15}$ berechnet	$d\,\frac{15}{15}$ gefunden
0.2	0.99957	0.99962
0.4	0.99924	0.99923
0.6	0.99887	0.99887
0.8	0.99849	0.99849
0.99	0.99813	0.99808
1.19	0.99777	0.99772

[1]) Transact. Roy. Soc. Edinburgh **33**, 509, vgl. Fischer, Jahresbericht **1889**, 592.

g Methylalkohol in 100 cm	$d\frac{15}{15}$ berechnet	$d\frac{15}{15}$ gefunden
1.59	0.99703	0.99697
1.99	0.99630	0.99638
2.13	0.99605	0.99609
2.38	0.99552	0.99549
3.57	0.99348	0.99352
4.77	0.99141	0.99140
6.36	0.98878	0.98873
7.95	0.98622	0.98622
8.92	0.98549	0.98546
9.54	0.98378	0.98379

(Nachstehende Tabelle ist nach der angegebenen Formel berechnet; die letzte Dezimalstelle ist nicht vollkommen zuverlässig, wie auch aus Beleganalysen hervorgeht.)

$D\frac{15}{15}$ der verdünnten Methylalkohollösungen.

g in 100 ccm	$d\frac{15}{15}$	g in 100 ccm	$d\frac{15}{15}$	g in 100 ccm	$d\frac{15}{15}$
0.1	0.99981	3.5	0.99360	6.8	0.98805
0.2	0.99962	3.6	0.99343	6.9	0.98789
0.3	0.99943	3.7	0.99325	7.0	0.98773
0.4	0.99924	3.8	0.99308	7.1	0.98757
0.5	0.99905	3.9	0.99291	7.2	0.98741
0.6	0.99887	4.0	0.99273	7.3	0.98725
0.7	0.99868	4.1	0.99256	7.4	0.98709
0.8	0.99849	4.2	0.99239	7.5	0.98693
0.9	0.99831	4.3	0.99221	7.6	0.98677
1.0	0.99812	4.4	0.99204	7.7	0.98661
1.1	0.99793	4.5	0.99187	7.8	0.98646
1.2	0.99775	4.6	0.99170	7.9	0.98630
1.3	0.99756	4.7	0.99153	8.0	0.98614
1.4	0.99738	4.8	0.99136	8.1	0.98599
1.5	0.99720	4.9	0.99119	8.2	0.98583
1.6	0.99701	5.0	0.99102	8.3	0.98568
1.7	0.99683	5.1	0.99085	8.4	0.98552
1.8	0.99665	5.2	0.99069	8.5	0.98536
1.9	0.99647	5.3	0.99052	8.6	0.98521
2.0	0.99628	5.4	0.99035	8.7	0.98505
2.1	0.99610	5.5	0.99018	8.8	0.98490
2.2	0.99592	5.6	0.99002	8.9	0.98475
2.3	0.99574	5.7	0.98985	9.0	0.98460
2.4	0.99556	5.8	0.98968	9.1	0.98445
2.5	0.99538	5.9	0.98952	9.2	0.98430
2.6	0.99520	6.0	0.98936	9.3	0.98415
2.7	0.99502	6.1	0.98919	9.4	0.98400
2.8	0.99484	6.2	0.98903	9.5	0.98384
2.9	0.99466	6.3	0.98886	9.6	0.98369
3.0	0.99449	6.4	0.98870	9.7	0.98354
3.1	0.99431	6.5	0.98853	9.8	0.98340
3.2	0.99413	6.6	0.98837	9.9	0.98325
3.3	0.99396	6.7	0.98821	10.0	0.98310
3.4	0.99378				

Es ist noch zu bemerken, daß im Destillate, dem ein eigenartiger, von dem des Formaldehyds durchaus verschiedener Geruch anhaftet, mit ammoniakalischer Silbernitratlösung stets ganz kleine Quantitäten an reduzierenden Körpern nachgewiesen werden können. Wie Titrationen mit Permanganat in dem Destillate aus (beinahe) methylalkoholfreiem Formaldehyd erkennen lassen, handelt es sich allerdings nur um geringe Spuren solcher Substanzen. Da sie aber schwerer als Wasser zu sein scheinen, so bedeutet deren Anwesenheit eine kleine Fehlerquelle: sie bewirkt eine geringe Erniedrigung der Resultate um ca. 0,5—0,6 g in 100 ccm Flüssigkeit.

5. H. Bamberger (Zeitschr. f. angew. Chemie 17, 1246; 1904) empfiehlt folgende Methode, die etwas höhere und richtigere Resultate liefern soll.

50 ccm Formaldehyd werden mit 140 ccm Natriumbisulfitlösung, die 1 Mol. $NaHSO_3$ in 200 ccm (also einen kleinen Überschuß) enthält, gemischt, der Kolben mit dicht schließendem Kork verschlossen und behufs Bildung der Oxymethylensulfosäure 4—5 Stunden stehen gelassen. Nach Beendigung der Kondensation wird mit Natronlauge genau neutralisiert. Da in diesem Fall nicht alkoholische Phenolphtaleinlösung zugesetzt werden darf, wird gegen Brillantgelbpapier (oder Phenolphtaleinpapier) getröpfelt. Der erste Tropfen überschüssiger Lauge wird so genau angezeigt. Hat man aus Versehen etwas übertitriert, so kann man ohne jede Gefahr mit verd. Schwefelsäure oder Bisulfitlösung zurückgehen, bis eben schwach alkalische Reaktion vorhanden ist. Nach der Neutralisation wird der Kolben mit Aufsatzrohr und Kühler verbunden; dann werden aus dem Ölbad ca. 75 ccm Destillat in einen 100-ccm-Meßkolben übergetrieben. Nach dem Auffüllen bestimmt man bei 15° das spez. Gewicht mit der Mohrschen Wage.

6. Zur Bestimmung des Methylalkohols im käuflichen Formaldehyd eignet sich auch das Jodidverfahren (M. J. Stritar, Zeitschr. f. analyt. Chemie 43, 387; 1904).

Man verdünnt 5 ccm Formalin mit 100 ccm Wasser, übersättigt mit Ammoniak, destilliert 50 ccm in einen 100-ccm-Kolben ab, säuert mit reiner Essigsäure schwach an, füllt zur Marke und unterwirft 5 ccm dem Jodidverfahren.

$$AgJ \times 54{,}57 = \text{g Methylalkohol in 100 ccm Formalin.}$$

7. Nach H. Leffmann (Chem.-Ztg. 29, 1086; 1895 Chem. Zentralbl. 1905, II, 1467) versetzt man die Flüssigkeit zur Entfernung des Formaldehyds mit einem geringen Überschuß an Kaliumcyanidlösung und destilliert, bis etwa die Hälfte übergegangen ist. Das Destillat ist frei von Formaldehyd.

11. Phosgen $COCl_2$.

Chlorkohlenoxyd wird zur Darstellung des Michlerschen Ketons, von Krystallviolett, einiger Azofarbstoffe u. a. m. gebraucht und in der Regel in den Farbenfabriken selbst bereitet. Doch kommt es auch in

Bomben[1]) oder (bei kleineren Mengen) in Form einer Toluollösung in den Handel.

Zu seiner Gewinnung leitet man ein Gemisch aus gleichen Molekülen Chlor und Kohlenoxyd über Tierkohle.

Phosgen bildet eine erstickend riechende Flüssigkeit von 1,432 spez. Gew. bei 0°, die bei 8,2° siedet. Es ist sehr leicht löslich in Benzol, Eisessig und wird von kaltem Wasser langsam, von heißem rasch unter Bildung von CO_2 und HCl zersetzt.

Es soll kein Chlor enthalten; demgemäß darf beim Versetzen mit Jodkalium höchstens eine schwache Gelbfärbung, nicht aber eine Ausscheidung brauner Flocken (Jod) auftreten.

12. Jod.

Das Jod kommt hauptsächlich in zwei Formen in den Handel. Das gewöhnliche rohe Jod bildet graphitartige graue Klumpen von krystallinischer Textur, das reinere resublimierte Jod graue glänzende Blättchen. Das Jod wird in der Farbentechnik zur Darstellung blaustichiger Eosine benutzt.

Die vollkommene Flüchtigkeit sowie die Löslichkeit in Alkohol und Jodkaliumlösung werden häufig als Merkmale der Reinheit angesehen, bieten jedoch keine genügende Garantie, da das rohe Jod häufig Chlorjod, Jodcyan und andere flüchtige Verbindungen enthält. Bei den meisten Jodsorten wird man stets zur quantitativen Bestimmung durch Titration mit Natriumthiosulfat oder Natriumarsenit schreiten müssen.

Man stellt den Titer in bekannter Weise entweder auf reines Jod oder arsenige Säure. Für die Untersuchung löst man etwa 10 g der fein zerriebenen Durchschnittsprobe unter Zusatz der doppelten Menge von reinem Jodkalium zum Liter auf und nimmt etwa 50 ccm für die Analyse. Man fügt Natriumthiosulfat oder Natriumarsenit im Überschuß hinzu und titriert darauf unter Zusatz von Stärkekleister mit $^1/_{10}$ Jodlösung bis zur schwachen Blaufärbung zurück (vgl. Bd. I, S. 143 ff.).

13. Brom.

Dunkelrotbraune, bei 63° siedende und schon bei gewöhnlicher Temperatur sich verflüchtigende Flüssigkeit, die in der Kälte zu metallisch glänzenden Blättchen erstarrt, die bei — 7,3° schmelzen. Sein spez. Gew. beträgt 2,97 bei 0°. In Wasser löst es sich schwierig, leicht in Eisessig und Äther.

Das technische Brom ist meist nahezu rein und kann ohne weitere Untersuchung angewandt werden. Es dient in der Farbentechnik zur Darstellung von bromierten Fluoresceinen, von Bromindigo, von Bromäthyl usw.

[1]) S. auch Bd. I, 638.

14. Wasserstoffsuperoxyd.

Das Handelsprodukt ist eine wäßrige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, die meist 3 Gewichtsprozente H_2O_2 und in der Regel als Verunreinigungen mineralische Salze wie Kochsalz, Chlormagnesium, Natriumsulfat, Ba- und Al-Verbindungen enthält. Zum Zwecke der Haltbarmachung werden Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Borsäure, Flußsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure, organische Säuren wie Gerbsäure, Pyrogallussäure, Oxalsäure, Harnsäure und Barbitursäure (D.R.P. 216 263, E. Merck) zugesetzt.

Häufig wird der Gehalt in Volumprozenten angegeben. Man versteht darunter die Volummenge Sauerstoffgas, die 1 Volumen Wasserstoffsuperoxydlösung bei der Zersetzung zu entwickeln vermag.

Als Perhydrol wird von Merck in Darmstadt ein reines Produkt von 30 Gewichtsprozent H_2O_2 in den Handel gebracht.

Die Wertbestimmung kann auf titrimetrischem und auf gasanalytischem Wege geschehen[1]).

1. Titrimetrische Methoden.

a) Permanganatmethode.

10 ccm der käuflichen Wasserstoffsuperoxydlösung werden mit Wasser auf 100 ccm verdünnt, 10 ccm hiervon (entsprechend 1 ccm der Ausgangslösung) auf 200—300 ccm verdünnt, mit 25—30 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) versetzt und mit $^1/_5$ N.- oder $^1/_{10}$ N.-Permanganatlösung bis zur dauernden Rosafärbung titriert.

1 ccm $^1/_5$ N.-Permanganatlösung = 0,0034 g H_2O_2 = 0,0016 g aktiver Sauerstoff = 1,12 ccm Sauerstoff (bei 0° und 760 mm). 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Permanganatlösung = 0,0017 g H_2O_2 = 0,0008 g aktiver O = 0,56 ccm Sauerstoff (bei 0° und 760 mm).

Gewichtsprozente Wasserstoffsuperoxyd × 3,294 = Volumprozente.
Volumprozente Wasserstoffsuperoxyd × 0,3036 = Gewichtsprozente.

John A. N. Friend und Price (Journ. chem. Soc. 85, 597; Ztschr. f. angew. Ch. 18, 26; 1905) haben beobachtet, daß der Permanganatverbrauch bei Gegenwart von Caroscher Säure erheblich hinter der theoretischen Menge zurückbleibt. Für eine genaue Bestimmung ist es erforderlich, die Zeitdauer der Titration möglichst kurz, das Flüssigkeitsvolumen möglichst gering und den Schwefelsäureüberschuß möglichst groß zu wählen.

Eine Methode der maßanalytischen Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd neben Perschwefelsäure beschreiben A. Skrabal und J. P. Vacek. (Österr. Chem.-Ztg. 1910, 27; Chem.-Ztg. Rep. 34, 121; 1910).

---

[1]) Vgl. auch: P. Sisley, „Über die Analyse des technischen Wasserstoffsuperoxyds", Rev. géner. des Mat. Color. 1901, 209; 1904, 167. — Dr. L. Birkenbach, „Die Untersuchungsmethoden des Wasserstoffsuperoxyds" [„Die chemische Analyse", Bd. 7], Stuttgart 1909.

Die Lösung von Wasserstoffsuperoxyd und Persulfat wird zur Bestimmung des Gesamtoxydationswertes mit verd. Schwefelsäure und einer gemessenen Menge Ferrosulfatlösung versetzt. Man gibt hierauf ein der Flüssigkeitsmenge gleiches Volumen siedendes Wasser zu und titriert den Überschuß des Ferrosalzes mit Permanganat zurück. Ist x die Wasserstoffsuperoxydmenge, y die des Persulfats, f die des angewandten Ferrosalzes und p die zum Zurücktitrieren notwendige Permanganatmenge, so ergibt sich für den Gesamtoxydationswert s (x, y und f in ccm): $s - x + y = f - p$. Eine gleiche Menge des ursprünglichen Lösungsgemisches wird mit einer Lösung von 3 — 5 g Mangansulfat versetzt, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mit Permanganatlösung bis zur reichlichen Niederschlagsbildung (Mangansuperoxyd) versetzt. Dann gibt man Ferrosulfat im Überschuß zu, verdünnt mit kochendem Wasser und titriert mit Permanganat zurück. Bezeichnet man die in ccm der Permanganatlösung ausgedrückte Menge des Ferrosulfates mit f′, die Gesamtmenge des verbrauchten Permanganates mit p′, so ist $x = \frac{1}{2}(s + p' - f')$ und $y = s - x$. Die Zahlen x und y entsprechen äquivalenten ccm der Permanganatlösung. Das Resultat läßt sich mit Hilfe der Titer bequem in g H_2O_2 und $H_2S_2O_8$ berechnen. (S. auch: J. A. N. Friend, Chem.-Ztg. 34, 509; 1910.)

b) Jodometrische Methode.

Bei Anwesenheit oxydabler organischer Substanzen gibt die Permanganatmethode keine zuverlässigen Werte (s. Smith, Chem. News 80, 204). In solchen Fällen empfiehlt es sich, jodometrisch zu arbeiten:

2 g der käuflichen Wasserstoffsuperoxydlösung werden in einem Stöpselglas mit ca. 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) und überschüssiger Jodkaliumlösung versetzt, das Stöpselglas verschlossen, geschüttelt und nach 5—10 Minuten das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung, oder, nach vorhergegangenem Abstumpfen der Säure mittels Natriumbicarbonat mit $^1/_{10}$ N.-arseniger Säure zurücktitriert.

1 ccm $^1/_{10}$ N.-Thiosulfat oder $^1/_{10}$ N.-arseniger Säure = 0,0017 g H_2O_2 = 0,0008 g H_2O_2 = 0,56 ccm Sauerstoff (bei 0° und 760 mm).

Rupp und Mielck (Arch. d. Pharm. 1907 [245], 5) verdünnen das Wasserstoffsuperoxyd auf 0,05—0,2 Gewichtsproz., versetzen 10—25 ccm der Lösung mit ca. 5 ccm Lauge, fügen 25 ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung an, säuern nach 5 Minuten an und messen den Überschuß an Jod mit Natriumthiosulfatlösung zurück.

c) Titanchlorürmethode von Knecht und Hibbert.
(Ber. 36, 166, 1549; 1903 und 38, 3324; 1905.)

Herstellung der Titrierflüssigkeit. Die durch Elektrolyse des Titanchlorids entstehende konzentrierte Lösung des $TiCl_3$ wird mit dem gleichen Volumen konz. Salzsäure verdünnt, zur Entfernung von Spuren von Schwefelwasserstoff gekocht, mit dem 10 fachen Volumen Wasser verdünnt und in einer Wasserstoff- oder Kohlendioxydatmosphäre

aufbewahrt. Die Titerstellung dieser Lösung erfolgt bei jedem Versuche gegen eine Eisenoxydsalzlösung, deren Gehalt bekannt ist. Das Titanchlorür wird zur Eisenlösung zufließen gelassen, am Ende der Reaktion, wenn fast vollständige Entfärbung eingetreten, wird Rhodankalium zugefügt und bis zum Verschwinden der roten Farbe titriert. Zweckmäßig wird zur Vermeidung von Voroxydation in den Titrierkolben Kohlendioxyd eingeleitet.

Wasserstoffsuperoxydlösung läßt beim Titrieren mit Titanchlorürlösung zuerst die bekannte tieforangegelbe Färbung entstehen (s. Bd. II, S. 63), die Farbe nimmt bei weiterem Zusatz des Trichlorids ab und verschwindet endlich gänzlich, welcher Punkt als Endreaktion anzusprechen ist. Das zur Titration verwendete Titanchlorür sollte eisenfrei sein. Werden für 1 ccm Wasserstoffsuperoxyd a ccm Titanchlorürlösung (1 ccm = b g Eisen) verbraucht, dann ergeben sich Prozente H_2O_2 aus $30{,}453 \times a \times b$ und Volumprozente H_2O_2 aus: $100{,}31 \times a \times b$.

2. Gasanalytische Methoden.

Sie beruhen auf der Eigenschaft des Wasserstoffsuperoxyds, als reduzierendes Agens zu wirken und aus leicht reduzierbaren Sauerstoffverbindungen wie Permanganat, Hypochloriten, Superoxyden Sauerstoff abzuspalten, der mit dem Superoxydsauerstoff des Wasserstoffsuperoxyds zu gasanalytisch meßbarem Sauerstoff zusammentritt. Über die Durchführung der Methoden vgl. man Lunge, Bd. I, S. 135, 570 und 595. 1 ccm Sauerstoff (bei 0° und 760 mm) = 0,001520 g H_2O_2. Eine auf dem gleichen Prinzipe beruhende Methode von Quincke (Zeitschr. f. analyt. Chemie 31, 1; 1892) mißt den nach $2\,K_3Fe(CN)_6 + 2\,KOH + H_2O_2 = 2\,K_4Fe(CN)_6 + 2\,H_2O + O_2$ aus Wasserstoffsuperoxyd und überschüssigem alkalischen Ferricyankalium entbundenen Sauerstoff. (S. auch W. M. Dehn, Journ. Americ. Chem. Soc. 1907 [29], 1315; Chem.-Ztg. 31, 529; 1907.)

Bestimmung der freien Säure.

Über die Bestimmung der im Wasserstoffsuperoxyd enthaltenen Säuren macht H. Endemann (Zeitschr. f. angew. Chem. 22, 673; 1909) folgende Angaben. Die direkte Titration (mit $^1/_5$ N.-Natronlauge und Phenolphtalein als Indikator in der Kälte) ergibt nicht den vollen Säuregehalt, sondern bloß die Hälfte. Den gesamten Säuregehalt bekommt man nur, wenn das Wasserstoffsuperoxyd vollständig durch Natronlauge in der Wärme zerstört ist. Zu 50 ccm offizinellem Wasserstoffsuperoxyd werden in einer Platinschale 10—15 ccm $^1/_5$ N.-Natronlauge zugesetzt. Dann erwärmt man schwach, bis die Sauerstoffentwicklung aufgehört hat, und läßt wieder erkalten, worauf nach Zusatz von Phenolphtalein mit $^1/_5$-N.-Salzsäure zurücktitriert wird. Es zeigt sich, daß doppelt so viel Natronlauge verbraucht wird als bei kalter Titration.

Für technische Untersuchungen genügt es, zunächst die freie Säure durch direkte kalte Titration zu ermitteln und das Resultat mit

2 zu multiplizieren. Die früher oft verwendete Borsäure wird in bekannter Weise in glycerinhaltiger Lösung bestimmt. (S. auch: O. Lüning, Zeitschr. f. angew. Chemie 22, 1549; 1909, Schöne, Zeitschr. für analyt. Chemie 18, 133; 1879.)

L. Wöhler und W. Frey (Zeitschr. f. angew. Ch. 23, 2353; 1910) haben die Endemannschen Versuche wiederholt, können sie aber nicht bestätigen; sie haben im Gegenteil gefunden, daß sich die Säure im Wasserstoffsuperoxyd durch $^1/_{10}$ N-Alkali bequem und sehr genau titrieren läßt mit Methylorange, aber auch ohne größere Fehler bei Anwendung von Phenolphtalein als Indikator. Die Fehler Endemanns sind bedingt durch den Umstand, daß nicht unter Ausschluß von Kohlendioxyd gearbeitet wurde.

Alkali- und Erdalkalisuperoxyde.

Die Untersuchung kann auf titrimetrischem und gasanalytischem Wege vorgenommen werden. Die gasvolumetrischen Methoden geben i. d. R. etwas höhere Werte als die titrimetrischen, die indes in der Praxis gewöhnlich benützt werden, weil sie den beim Lösen unvermeidlichen mehr oder minder starken Sauerstoffverlust berücksichtigen.

Natriumsuperoxyd. (S. auch Heermann, Färbereichem. Unters., 1907, 136.) Das Natriumsuperoxyd kommt als weißes bis schwach gelbliches Pulver in Blechbüchsen mit hermetisch schließendem Deckel in den Handel und enthält ca. 95 % Na_2O_2. Als Hauptverunreinigungen sind zu nennen: Ätznatron, Soda, Sulfat, Chlorid, Spuren von Eisen und Tonerde, Natriumphosphat. Das Produkt ist wegen Explosionsgefahr sorgfältig geschlossen zu halten; sein Wert hängt in erster Linie von dem Gehalt an wirksamem Natriumsuperoxyd ab.

Gehaltsbestimmung.

1. Titrimetrische Methoden.

a) Mit Permanganat. 0,2—0,3 g Na_2O_2 werden rasch in einem Wägegläschen abgewogen, vorsichtig unter Umrühren in ca. 300 ccm 10proz. Schwefelsäure eingetragen und die erhaltene saure Wasserstoffsuperoxydlösung mit $^1/_5$ N.-Permanganat titriert.

1 ccm $^1/_5$ N.-Permanganatlösung entspricht 0,0078 g Na_2O_2.

b) Mit Jodlösung nach Rupp (Arch. d. Pharm. 240, 437; 1902). Dieses Verfahren gibt um 7—11 % zu niedrige Zahlen, ist demnach unbrauchbar.

2. Gasanalytische Methoden.

Ca. 0,1 g Na_2O_2 werden rasch abgewogen und in den äußeren Raum eines Anhängefläschchens (Bd. I, Fig. 50, S. 162) gebracht. In das an den Boden angeschmolzene Zylinderchen werden verdünnte Schwefelsäure ($^1/_{10}$ normal) und 2 Tropfen Kobaltnitrat eingefüllt, das Anhängefläschchen mit einem Meßgefäß wie Bd. I, S. 163 verbunden, nach Temperaturausgleich durch Neigen des Anhängefläschchens das

Na_2O_2 zersetzt und der entbundene Sauerstoff gemessen. (Archbutt, The analyst 20, 3; 1895; H. Großmann, Chem.-Ztg. 29, 137; 1905.)

1 ccm Sauerstoff (bei 0° und 760 mm, trocken gemessen) = 0,00697 g Na_2O_2.

Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs kommt nach R. Lascker (Österr. Chem.-Ztg. 9, 164; 1906 Zeitschr. f. angew. Chemie 20, 535; 1907) nur das gasvolumetrische Verfahren von Archbutt-Großmann in Betracht, dessen Vorzüge einmal in der leichten, einfachen, raschen und eleganten Ausführung und, was wichtiger ist, in der Konstanz der erhaltenen Resultate liegen. Für die Wertbestimmung des Natriumsuperoxydes sind die Methoden, die auf Titration mit Permanganat beruhen, direkt unbrauchbar. Die jodometrische Methode von Rupp gibt nur annähernd richtige Resultate.

Anknüpfend an die Lasckersche Arbeit stellt R. Niemeyer fest (Chem.-Ztg. 31, 1257; 1907; Chem.Zentralbl. 1908, I, 412), daß die gasvolumetrische Bestimmung bis zu 1,5 %, im Durchschnitt 0,8 %, an aktivem Sauerstoff höhere Werte gibt als die Permanganatmethode. Richtig ausgeführt, ist aber letztere vorzuziehen, zumal sie unter allen Umständen den doch meist allein in Betracht kommenden Sauerstoff angibt, der über Wasserstoffsuperoxyd zur Wirkung gelangt.

Baryumsuperoxyd. Bildet das Hauptausgangsmaterial für die Darstellung des Wasserstoffsuperoxyds; die besten Handelsmarken enthalten über 90 %, mittlere 80—85 % Baryumsuperoxyd. Die Hauptverunreinigung ist Baryumoxyd.

Die Bestimmung mit Permanganat erfolgt wie bei Natriumsuperoxyd. Die bei direkter Titration in schwefelsaurer Lösung erhaltenen Resultate sind vom Feinheitsgrade des Baryumsuperoxyds abhängig. Meist wird das Baryumsuperoxyd in kalter sehr verdünnter Salzsäure gelöst, mit Schwefelsäure (1 : 6) versetzt und mit Permanganat titriert. Löb (Chem.-Ztg. 30, 1275; 1906) titriert in schwach salzsaurer Lösung unter Zusatz von Mangansulfat (s. Bd. I, S. 126).

Quincke, (Zeitschr. f. analyt. Chemie 31, 28; 1892) löst Baryumsuperoxyd in kalter verdünnter Salzsäure, zersetzt in Anhängefläschchen mit stark alkalischer Ferricyankaliumlösung und mißt den entwickelten Sauerstoff. 1 ccm Sauerstoff = 0,007565 g BaO_2.

Chwala (Zeitschr. f. angew. Chemie 21, 589; 1908) rührt 0,1 g BaO_2 in einem Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Stopfen mit 200 ccm Wasser auf, läßt 100—150 ccm einer genau titrierten Ferricyankaliumlösung (65,9 g K_3FeCy_6 in 1000 ccm) aus einer Bürette zufließen und erwärmt nach Ablauf der ersten lebhaften Reaktion langsam unter Schütteln auf dem Wasserbad, dann 1—2 Minuten zum Sieden. Die etwas abgekühlte Lösung versetzt er mit ca. 5 ccm Salzsäure (D. 1,15) bis zu deren entschiedenem Vorwalten, dann mit einer gesättigten Lösung von 1,3—1,5 g $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$, schließlich mit 2—3 g Kaliumjodid, schüttelt, läßt verschlossen bei 40—45° ca. 90 Minuten stehen und titriert das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfat.

15. Persulfate, Percarbonate und Perborate.

Persulfate.

Qualitativer Nachweis. Die Persulfate geben mit 2 proz. Anilinsulfatlösung in neutral gehaltener Lösung einen krystallinen orangebraunen Niederschlag, der sich in Salzsäure mit gelber Farbe löst, die beim Erhitzen in Violett übergeht (Caro, Zeitschr. f. angew. Chemie **11**, 845; 1898); mit Strychninnitrat entsteht ein schwer lösliches Salz (Vitali. Chem. Zentralbl. **1903**, II, 312); mit Guajaktinktur tritt Blaufärbung ein.

Persulfate zeigen in vielen Fällen ähnliche Reaktionen wie Wasserstoffsuperoxyd, so die Oxydation von Mangan-, Kobalt-, Nickel- und Bleisalzen in alkalischer Lösung. Zum Unterschied von Wasserstoffsuperoxyd entfärben sie Kaliumpermanganatlösungen nicht, mit TiO_2 tritt in schwefelsaurer Lösung keine Gelbfärbung ein, mit Chromsäure, Schwefelsäure und Äther entsteht keine Blaufärbung.

Die Analyse kann auf gravimetrischem, volumetrischem und gasvolumetrischem Wege geschehen.

1. Gravimetrisch.

a) Reine Persulfate werden im Platintiegel bis zum Gewichtskonstanz geglüht (um Verluste durch Verspritzen zu vermeiden vorsichtiges Erwärmen). Der Rückstand besteht aus reinem Sulfat; aus dem Gewichtsverlust läßt sich die Menge des Persulfats berechnen.

b) Perschwefelsäure wird durch schweflige Säure nach der Gleichung $H_2S_2O_8 + SO_2 + 2\,H_2O = 3\,H_2SO_4$ zu Schwefelsäure reduziert, die als Baryumsulfat zur Abscheidung und Bestimmung gelangt. Die Methode wird vorteilhaft nach Wolff und Wolffenstein (Ber. **37**, 3213; 1904) auf die Untersuchung der Persulfate organischer Basen angewendet.

c) Man stellt das schwerlösliche Strychninsalz, $H_2S_2O_8 \cdot (C_{21}H_{22}O_2N_2)_2$ durch Fällen mit Strychninnitrat her und trocknet bei 100°. (Vitali, Chem. Zentralbl. **1903**, II, 312.)

2. Volumetrisch.

a) Mit Ferrosulfat. Man versetzt in schwefelsaurer Lösung mit Überschuß von Ferrosulfat und titriert mit Permanganat zurück ($H_2S_2O_8 + 2\,FeSO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4$). Le Blanc und Eckhard (Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 355; 1899) lösen das betreffende Salz, z. B. 2,5 g Kaliumpersulfat, in Wasser, bringen auf 100 ccm, entnehmen hiervon 10 ccm, versetzen mit 5 ccm H_2SO_4 (spez. Gew. 1,16) und dann mit einer gemessenen Menge Ferrosulfat- oder Ammonferrosulfatlösung (etwa 30 g im Liter), daß 1—10 ccm davon im Überschuß bleiben. Nach dem Zusatz der Eisensalzlösung fügt man etwa 100 ccm 70—80° warmes destilliertes Wasser hinzu und titriert den Überschuß des Ferrosulfates sofort mit Permanganat zurück. — Die Reihenfolge der Manipulationen ist einzuhalten, sonst resultieren Analysendifferenzen bis 0,5 %.

b) Jodometrisch (Mondolfo, Chem.-Ztg. 23, 699; 1899). 2—3 g werden in kaltem Wasser gelöst, auf 100 ccm gebracht, 10 ccm davon mit $^1/_4$—$^1/_2$ g Jodkalium zehn Minuten in einer Druckflasche auf 60—80° erwärmt: das ausgeschiedene Jod wird mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung titriert. Nach der Gleichung: $K_2S_2O_8 + 2\,KJ = 2\,K_2SO_4 + J_2$ entspricht 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Thiosulfat 0,01352 g $K_2S_2O_8$ oder 0,01141 g $(NH_4)_2S_2O_8$. Über eine ähnliche Methode vgl. Rupp (Arch. d. Pharm. 238, 156; 1900).

c) Kempf (Ber. 38, 3965; 1905) versetzt ca. 0,5 g Persulfat mit 50 ccm $^1/_{10}$ N.-Oxalsäure und 20 ccm einer Lösung von 0,2 g Silbersulfat in 10 proz. Schwefelsäure, erhitzt 15—20 Minuten auf dem Wasserbade, bis die nach der Gleichung:

$$H_2S_2O_8 + C_2O_4H_2 = 2\,H_2SO_4 + 2\,CO_2$$

einsetzende Kohlendioxydentwicklung beendet ist. Die Lösung wird mit Wasser auf ca. 100 ccm gebracht und bei 40° die unverbrauchte Oxalsäure mit Permanganat zurücktitriert.

d) Titanchlorürmethode nach Knecht und Hibbert (Ber. 38, 3324; 1905). Zur Lösung des Persulfates wird Titanchlorür im Überschuß hinzugefügt und der Überschuß mit Ferrichloridlösung unter Einleiten von Kohlendioxyd zurücktitriert (s. S. 675).

e) Acidimetrische Methode. 0,2—0,3 g Persulfat werden in einem Erlenmeyerkolben aus Jenaer Glas in ca. 200 ccm Wasser gelöst, 20 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die nach der Gleichung:

$$2\,K_2S_2O_8 + 2\,H_2O = 2\,K_2SO_4 + 2\,H_2SO_4 + O_2$$

entstandene Säure mit $^1/_{10}$ N.-Lauge und Methylorange titriert. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge entspricht 0,01352 g $K_2S_2O_8$.

Ammonpersulfat läßt sich nach dieser Methode nicht bestimmen, da ein Teil des bei der Reaktion gebildeten Sauerstoffs (als Ozon) Ammoniakstickstoff zu Salpetersäure oxydiert, so daß die Acidität durch Schwefelsäure und wechselnde Mengen Salpetersäure bedingt wird.

3. Gasvolumetrische Methode.

Persulfate werden durch Hydrazinsalze und Alkali zersetzt, wobei nach der Gleichung:

$$2\,K_2S_2O_8 + N_2H_4 \cdot H_2SO_4 + 6\,KOH = 5\,K_2SO_4 + 6\,H_2O + N_2$$

Stickstoff entwickelt wird. Dieser wird in einem Meßgefäß aufgefangen (Pannain, Chem.-Ztg. 28, II, 563; 1904). Die Durchführung der Analyse geschieht, wie Bd. I, 136 beschrieben.

Percarbonate.

0,25 g Kaliumpercarbonat werden mit 300 ccm kalter verdünnter Schwefelsäure (1 : 30) zersetzt, wobei heftige Kohlendioxydentwicklung eintritt. Das nach

$$K_2(CO_3)_2 + 2\,H_2SO_4 = 2\,KHSO_4 + 2\,CO_2 + H_2O_2$$

entstehende Wasserstoffsuperoxyd wird mit $^1/_{10}$ N.-Permanganat titriert. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Permanganat entspricht 0,0991 g $K_2(CO_3)_2$.

Perborate.

Die Untersuchung geschieht ähnlich, wie bei Wasserstoffsuperoxyd bzw. Persulfaten und Percarbonaten beschrieben. (S. a. „The assay of Perborates“ by Edward K. Farrar. Journ. of the Soc. of Dy. and Col. **1910**, 81.)

16. Hydrosulfite und verwandte Produkte.

Verdünnte Lösungen von Hydrosulfit zersetzen sich rasch, wenn man sie ohne besondere Vorsichtsmaßregeln (Arbeiten unter Luftabschluß, Alkalischmachen der Lösungen) bereitet; sie absorbieren gemäß der Gleichung:

$$Na_2 S_2 O_4 + O + H_2O = 2 Na HSO_3$$

(s. Bd. I, S. 240) energisch Sauerstoff, und die anfänglich neutrale Lösung wird infolge der Bildung von Natriumbisulfit sauer.

Früher wurde das Hydrosulfit vom Konsumenten selbst hergestellt; jetzt gebraucht man meistens die im Handel vorkommenden haltbaren Hydrosulfite bzw. Hydrosulfit-Präparate. Unter diesen haben namentlich die Formaldehyd-Hydrosulfitpräparate als kräftige Reduktionsmittel in der Küpenfärberei (für Indigo-, Indanthren-Farbstoffe usw.), für Ätz- und Reservage-Zwecke usw. große Anwendung erlangt[1]).

Hydrosulfit NF (H) und Hyraldit A (C) sind haltbare Verbindungen von Natriumhydrosulfit und Formaldehyd.

Rongalit C (B), Hydrosulfit NF konz. (H) und Hyraldit A konz. (C.) bestehen aus Natriumformaldehydsulfoxylat (HO . CH_2O . SO . ONa).

Rongalit spezial (B), Hydrosulfit konz. spezial (H) und Hyraldit A konz. spezial (C) sind Produkte, die eine gewisse Menge Indulinscharlach als katalytisch wirkenden Zusatz enthalten.

Rongalit CW (B), Hydrosulfit NFW und NFH (H), Hyraldit AW (C) stellen Mischungen von Hydrosulfitformaldehyd und Zinkweiß oder Lithopone dar.

Die Hauptverunreinigungen dieser Produkte bestehen aus überschüssigem Wasser und Bisulfit, aus Sulfit und Sulfat. (Baumann, Thesmar und Frossard, loc. cit.)

Das Wichtigste für die Wertbestimmung ist die Ermittlung des Sulfoxylat-Gehaltes.

Die Untersuchung kann nach einer der folgenden Methoden geschehen.

Nach den Angaben der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik „Indigorein BASF“ bereitet man eine Lösung von Safranin T extra, die

---

[1]) S. Baumann, Thesmar und Frossard, Bull. Soc. Ind. de Mulhouse **1904**, 348; Rev. génér. des Mat. Color. 8, 353; M. Bazlen, Ber. **38**, 1057; 1905; Reinling, Dehmel und Labhardt, ebenda **38**, 1069; 1905; A. Binz, Zeitschr. f. Farben- und Textil-Chemie **1905**, 161; Ber. **38**, 205; 1905; A. Binz und V. Sondag, ebenda **38**, 3830; 1905; M. Bazlen und A. Bernthsen, ebenda **43**, 501; 1910; W. Becker, ebenda **43**, 856; 1910.

in 10 Liter Wasser 1 g Farbstoff enthält. Von dieser Lösung werden je 200 ccm abgemessen; alsdann werden 50 ccm des zu prüfenden Hydrosulfits in einen Literkolben pipettiert, der schon zu $^5/_6$ mit ausgekochtem Wasser gefüllt ist. Das Hydrosulfit läuft durch die eingetauchte Spitze der Pipette unter dem Niveau des Wassers ein, ohne mit der Luft in Berührung zu kommen. Man füllt zur Marke auf und schüttelt vorsichtig durch. Diese verdünnte Hydrosulfitlösung (50 ccm im Liter) wird in eine Bürette eingefüllt, und es werden davon in einem ununterbrochenen Strahl soviel zu 200 ccm Safraninlösung (1 : 10 000) zugefügt, bis die rote Farbe vollständig verschwindet. Ein langsames Zutröpfeln der Hydrosulfitlösung darf nicht stattfinden, ebenso ist ein Umschwenken der Safraninlösung unzulässig, weil hierdurch beständig eine Oxydation durch den Luftsauerstoff eintreten und das Resultat beeinträchtigen würde. Durch einige Vorversuche, bei denen man ein bestimmtes Quantum Hydrosulfit rasch einfließen läßt und die Mischung durch vorsichtiges Rühren mit einem Glasstabe bewerkstelligt, können die Grenzen nach oben und unten leicht ermittelt werden, worauf dann eine weitere Probe die endgültige Zahl liefert.

Von einem konzentrierten Hydrosulfit braucht man nach der angegebenen Vorschrift ca. 6 ccm, von einem verdünnten 9—10 ccm.

Ein Hydrosulfit mit einer Verbrauchszahl von mehr als 12 ccm ist als schlecht zu bezeichnen.

Diese Methode gibt nur relative Werte.

Eine zweite Methode wird mit einer Lösung von Indigosulfonsäure durchgeführt. (S. auch: Dawson, Journ. of Soc. of Dy. and Colour. 5. 93; Zeitschr. f. analyt. Chemie 29, 629; 1900.) Man übergießt 1 g Indigo rein BASF in Pulver mit 6 ccm Schwefelsäure-Monohydrat, verrührt sorgfältig mit einem Glasstabe und läßt 5—6 Stunden bei 40—50° C stehen. Man gießt nun in Wasser, füllt auf 1000 ccm auf und erhält demnach eine 0,1 proz. Lösung. Es steht nichts im Wege, für genauere Analysen eine 0,5 proz. Lösung zu benützen.

Die zu untersuchende Hydrosulfitlösung saugt man (nicht gießen) in eine kleine Bürette (oder in eine in Zehntel ccm geteilte Pipette) auf, deren Auslauf man zu diesem Zwecke mit einem Gummischlauch verlängert, den man nach der Füllung der Bürette wieder entfernt, und läßt die Lösung in ein abgemessenes Volumen, z. B. 100 ccm, von obiger Indigolösung unter leichtem Umrühren mit einem Glasstabe so lange zufließen, bis die blaue Farbe der Indigolösung verschwindet und einer gelblich braunen Platz macht. Hat man z. B. 100 ccm Indigolösung zur Titration verwendet, so entsprechen die verbrauchten ccm Hydrosulfitlösung 0,1 g Indigo; multipliziert man nun die Anzahl der abgelesenen ccm mit 10 000, so erhält man diejenige Menge Hydrosulfit, welche 1 kg Indigo zu seiner Küpung eben braucht.

Ist die Hydrosulfitlösung sehr konzentriert, so arbeitet man mit 200—500 ccm Indigolösung.

Meister, Lucius und Brüning, Höchst (s. Heermann, Färbereichemische Untersuchungen 2. Aufl. S. 152) lassen 1 ccm flüssigen oder

0,4 g festen Hydrosulfits (20 ccm einer Lösung von 10 g Hydrosulfit fest und 5 ccm Natronlauge 40° in 500 ccm) aus einer Pipette in ein Kölbchen unter 20 ccm ausgekochten Wassers auslaufen und titrieren möglichst rasch unter Umschwenken mit Indigolösung (15,05 : 1000), bis die Flüssigkeit in blaugrün umschlägt. Je 1 ccm verbrauchter Indigolösung entspricht 0,01 g $Na_2S_2O_4$, oder (bei Anwendung von 1 ccm flüssigen Hydrosulfits): die verbrauchten ccm Indigolösung zeigen die Menge $Na_2S_2O_4$ in 100 ccm an; bei Anwendung von 0.4 g festem Hydrosulfit ergibt sich der Prozentgehalt an $Na_2S_2O_4$ durch Multiplikation der verbrauchten ccm Indigolösung mit 2,5.

Die Methode der Wertbestimmung von Hydrosulfit nach F. S. Simatt (Soc. of Dy. a. Colour. **26** [**1910**], 57; Zeitschr. f. angew. Chemie **23**, 1134; 1910) beruht auf der Oxydation des Hydrosulfits mittels Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart einer bestimmten Menge Alkali. Die nach der Gleichung:

$$Na_2S_2O_4 + H_2O + 3\,O = Na_2SO_4 + H_2SO_4$$

entstehende Schwefelsäure wird durch Zurücktitrieren des Alkalis bestimmt.

Ferricyankaliummethode von Ekker (Chem. Zentralbl. **1894**, I, 106). Diese Methode wird von Frank (Zeitschr. f. Elektroch. **10**, 451; 1904) und von Binz und Bertram (Zeitschr. f. angew. Chemie **18**, 168; 1905) empfohlen und beruht auf der Reaktion:

$$Na_2S_2O_4 + 2\,K_3Fe(CN)_6 = 2\,SO_2 + 2\,K_3NaFe(CN)_6.$$

Als Indikator dient ein Tropfen Ferrosalzlösung, mit dem der geringste Überschuß von Ferricyankalium Turnbullsblau liefert. Die Titration muß in saurem oder neutralem Medium stattfinden, da Alkali Turnbullsblau löst. Bei sehr stark alkalischem Hydrosulfit ist die Alkalinität nach Zugabe von Formaldehyd (Binz, Chem. Zentralbl. **1904**, I, 765) zu bestimmen und dann vor der Titration soviel Essigsäure zuzufügen, daß Curcumapapier nur noch leicht gebräunt wird. Im Falle sich bei der Zersetzung des Hydrosulfits Sulfid gebildet hat, erhält man mit der Ekkerschen Methode keine scharfen Ergebnisse.

Silbermethode von Seyewetz und Bloch (Bull Soc. Chim. [3], **35**, 293; 1906, Chem. Zentralbl. **1906**, II, 358). Hydrosulfite scheiden im Gegensatz zu Sulfiten, Bisulfiten und Hyposulfiten aus ammoniakalischer Lösung von Chlorsilber nach der Gleichung: $2\,AgCl + 4\,NH_4OH + Na_2S_2O_4 = 2\,NaCl + 2\,(NH_4)_2SO_3 + Ag_2 + 2\,H_2O$, Silber aus. Wendet man das Vierfache der theoretisch notwendigen Chlorsilbermenge an, sorgt für reichlichen Überschuß an Ammoniak und arbeitet man bei 80°, dann tritt die Umsetzung augenblicklich ein.

Jodmethode von Bernthsen (Am. **208**, 162; 1881 und Ber. **43**, 503; 1910, s. a. Binz und Bertram, Zeitschr. f. angew. Chemie **18**, 168; 1905). Natriumhydrosulfit wird von Jod nach der Gleichung:

$$Na_2S_2O_4 + 6\,J + 4\,H_2O = 2\,NaHSO_4 + 6\,HJ$$

oxydiert. Die Titration hat unter Ausschluß von Luft stattzufinden, und

die Lösung des Hydrosulfits ist in ausgekochtem Wasser vorzunehmen. Die Oxydation geschieht mit einer Jod-Jodkaliumlösung, die mit Natriumbicarbonat versetzt ist. Der Überschuß von Jod wird mit Natriumthiosulfat zurücktitriert. Die Methode gestattet die Bestimmung von Hydrosulfit, Bisulfit, Sulfat und Thiosulfat im technischen Natriumhydrosulfit. Der Gesamtschwefel wird durch Schmelzen des Hydrosulfitpulvers mit Soda und Salpeter ermittelt; die Jodtitration ergibt die Summe des Hydrosulfit-, Bisulfit- und Thiosulfatschwefels; durch Erhitzen des Hydrosulfits mit 18 proz. Salzsäure im Kohlendioxydstrome und Fällen mit Baryumchloridlösung wird der Sulfatschwefel bestimmt, die Summe des Sulfat-, Hydrosulfit- und Bisulfitschwefels ergibt sich durch Oxydation mit alkalischer Jodlösung, Ansäuern mit Essigsäure, Neutralisieren mit Ammoniak, Fällen mit Baryumchlorid in der Kälte und Auswaschen des Niederschlages mit Salzsäure.

Die Methode von Thesmar und Frossard (Rev. gén. d. Matières Colorantes **1904**, 354; Zeitschr. f. Farben- und Textil-Chemie **1905**, 292) gründet sich auf die Tatsache, daß das Formaldehyd-Natriumhydrosulfit bei mäßiger Wärme und in Gegenwart eines starken Ammoniaküberschusses gespalten wird unter Freiwerden von Hydrosulfit, das ammoniakalisches Kupferoxyd quantitativ reduziert und dabei in Sulfit übergeht.

Für Formaldehyd-Hydrosulfit benützen Cassella & Co. („Färbereichemische Untersuchungen" von Dr. P. Heermann, Berlin **1907**, S. 152) Indigokarminlösung mit genau 1,705 g Indigo (100 proz.) im Liter und arbeiten wie folgt: 10 g Hydrosulfit werden zu 1 Liter gelöst. 100 ccm obiger Indigolösung werden unter Zusatz von 10 ccm Eisessig in einem Erlenmeyer-Kolben von 250 ccm Inhalt 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Gegen Ende des Erhitzens wird Leuchtgas eingeleitet und dann unter Leuchtgasabschluß heiß mit der Hydrosulfitlösung (1 : 100) bis zur Entfärbung der Indigolösung titriert. 100 ccm der Indigolösung oder 0,1705 g chemisch reines Indigotin entsprechen 0,1 g chemisch reinem Natriumsulfoxylat ($NaHSO_2 \cdot CH_2O + 2\,H_2O$). In den verbrauchten ccm Hydrosulfitlösung (y ccm) ist also 0.1 g chemisch reines Natriumsulfoxylat enthalten oder 1000/y = Prozente chemisch reines Natriumsulfoxylat ($NaHSO_2 \cdot CH_2O + 2\,H_2O$).

Zinksulfoxylate werden in folgender Weise titriert. 14 g Substanz, 90 g Chlorammonium und 60 ccm Ammoniak (25 proz.) werden kalt zu 1 Liter gelöst und filtriert. 100 ccm obiger Indigolösung und 10 ccm Eisessig werden wie vorhin mit der filtrierten Lösung titriert. Die Berechnung kann auch hier auf Natriumsulfoxylat erfolgen. Bei Zinksulfoxylat liegt keine genau analysierbare Verbindung vor (s. auch W. Becker, Ber. **43**, 856; 1910); es kann aber, falls auf Zinksulfoxylat berechnet werden soll, das Äquivalentgewicht 168,4 zugrunde gelegt werden

$$\left(O\begin{matrix}\diagup Zn\,HSO_2 \cdot CH_2O\\ \diagdown Zn\,HSO_2 \cdot CH_2O\end{matrix}\right).$$

Wenn a die Einwage (14 g) und b die verbrauchten ccm Hydrosulfitlösung für 100 ccm Indigolösung bedeuten, so stellt $\frac{10930}{a \,.\, b} =$ den Prozentsatz Zinksulfoxylat dar (Natriumsulfoxylat 154: Zinksulfoxylat 168,4 = 100 : 109,3).

Auf Grund eingehender experimenteller Prüfung der bekannten Methoden zur Analyse von Hydrosulfit-Formaldehydpräparaten hat W. F. Greaves (Soc. of dyers a. Col. 24, S. 195; Lehnes Färber-Ztg. **1908**, 406) eine gasometrische Methode ausgearbeitet, die sich durch Einfachheit und Bequemlichkeit auszeichnet. Sie beruht auf der Oxydation mit Chromsäure und Bestimmung der gebildeten Kohlensäure in einem Lungeschen Nitrometer. Die Ausführung geschieht wie folgt: Man füllt in den inneren Teil einer Lungeschen Flasche 5 ccm einer kaltgesättigten Chromsäurelösung und in den äußeren Raum 10 ccm einer ca. 10 proz. Rongalitlösung, worauf die Flasche mit dem Nitrometer in der gewöhnlichen Weise verbunden wird; der graduierte Teil des Apparates wird ganz mit Quecksilber gefüllt und nun der Hahn zu der Flasche geöffnet; ist dann durch Neigen der Flasche die Mischung bewirkt, so wird bis zum leichten Sieden erhitzt. Aus der Menge der aufgefangenen Kohlensäure läßt sich dann leicht der Gehalt des Präparates an Formaldehyd berechnen. Es ist mit der größten Sorgfalt darauf zu achten, daß in dem Eudiometerrohr keine Spur Feuchtigkeit vorhanden ist, da diese natürlich Kohlensäure absorbiert; man erreicht dies durch Waschen mit Alkohol und Äther und sorgfältiges Trocknen vor jeder Bestimmung. — Die Methode läßt sich auch zur Bestimmung des Formaldehyds in Formalin anwenden und gibt mit der Permanganat-Titriermethode gut übereinstimmende Werte.

Eine Prüfung des Hydrosulfit-Formaldehyds auf seinen Gehalt an Sulfoxylat beruht auf der von E. Knecht vorgeschlagenen Anwendung von Titanchlorid in der Weise, daß man eine Methylenblaulösung von bestimmtem Gehalt mit Hydrosulfit-Formaldehyd reduziert und den Überschuß an Methylenblau mit Titanchlorid titriert (Färber-Ztg. **1908**, 407).

17. Zinkstaub[1]).

Der bei der hüttenmännischen Gewinnung des Zinks als Nebenprodukt abfallende Zinkstaub ist ein Gemenge, das neben metallischem Zink wechselnde Mengen von Zinkoxyd nebst kleinen Mengen von Blei, Cadmium, Arsen usw. enthält. In der Farbentechnik findet er als sehr energisches Reduktionsmittel vielfache Verwendung.

Da das metallische Zink der einzige wirksame Bestandteil ist, so ist dessen Bestimmung für die Beurteilung des Wertes der Handelsware durchaus notwendig. Hierfür gibt es verschiedene Wege.

---

[1]) Vergl. Bd. II, S. 741; ferner: L. de Koninck und M. Grandy (Bull. de l'Assoc. belge des chim. **16**, 284; Chem. Zentralbl. **1902**, II, 1434); Apparat zur gasometrischen Bestimmung des Metalls im Zinkstaub usw. (Bull. de l'Assoc. belge des chim. **17**, 112; Chem. Zentralbl. **1903**, II, 521).

1. Methode von R. Fresenius. Diese beruht auf der Ermittlung des Zinkgehaltes aus dem Volumen des mit Säuren entwickelten Wasserstoffs. Beilstein und Jawein bildeten diese Methode weiter aus.

Ein besonderer Apparat dafür ist von Fr. Meyer beschrieben worden (Zeitschr. f. angew. Chem. 7. 131, 435; 1894). Man kann dazu aber auch das Azotometer (Bd. I. S. 152), das Nitrometer mit Anhängefläschchen (Bd. I, S. 156) oder das Gasvolumeter (Bd. I. S. 166) benutzen. Einen einfachen Apparat hat O. Bach beschrieben (Zeitschr. f. angew. Chemie 7, 291; 1894).

In allen diesen Fällen erfährt man zunächst das Volumen des entwickelten Wasserstoffs, das in bekannter Weise auf 0^0, 760 mm Druck und Trockenheitszustand reduziert wird. Bei Annahme des Gewichts 0,08995 g für 1 Liter Wasserstoff und 65,4 für das Atomgewicht des Zinks muß man die gefundene Zahl von ccm Wasserstoff mit 0,002919 multiplizieren, um das Gewicht des verbrauchten Zinks in g zu finden.

2. Bequemer ist entschieden das von Drewsen (Zeitschr. f. analyt. Chem. 19, 50; 1890) eingeschlagene Verfahren, das auf der Tatsache beruht, daß das fein zerteilte metallische Zink eine Lösung von Chromsäure (Kaliumbichromat und Schwefelsäure) ohne Wasserstoffentwicklung nach der Gleichung:

$$2\,Cr\,O_3 + 6\,H = Cr_2\,O_3 + 3\,H_2\,O$$

reduziert. Beschreibung desselben Bd. II, S. 741.

Zu bemerken ist, daß diese, wie alle Methoden, die auf einer Bestimmung der Reduktionsfähigkeit des Zinkstaubs basieren, durchaus nicht den Gehalt an metallischem Zink richtig angibt. Vorhandenes Cadmium und Eisen wirken ebenfalls reduzierend auf die Chromsäure und werden hier stets mitbestimmt; da aber der Handelswert des Zinkstaubs allein durch seine reduzierende Wirkung repräsentiert wird, ist dies ziemlich gleichgültig.

G. Klemp (Zeitschr. f. analyt. Chemie 29, 253; 1890) empfiehlt, den Zinkstaub durch Kochen mit einer gestellten alkalischen Lösung von Kaliumjodat zu ermitteln. Durch Bestimmung des beim Ansäuern ausgeschiedenen Jods ergibt sich die Menge des reduzierten Jodats und die des in Wirkung getretenen Zinks. Der Umstand, daß hier das ausgeschiedene Jod vor der Titration abdestilliert werden muß, macht die Methode wenig handlich.

18. Chlorzink [$Zn\,Cl_2$].

Das wasserfreie Chlorzink bildet harte zusammengeschmolzene Stücke oder trockene pulverige Massen. Es zieht aus der Luft rasch Feuchtigkeit an und zerfließt zu einer dicklichen, sehr ätzenden Flüssigkeit. Mit Wasser übergossen, erhitzt es sich stark und löst sich schon in etwa 0,3 Teilen zu einem Sirup.

Das feste Chlorzink dient in der Farbentechnik als wasserentziehendes Mittel, z. B. bei der Darstellung des Tetramethyldiamido-

benzophenons und des Krystallvioletts. Häufig enthält es eine mehr oder weniger große Menge von Zinkoxychlorid, das sich beim Eindampfen der Zinkchloridlösung durch partielle Zersetzung bildet. Man erkennt dieses an der Ausscheidung von Zinkoxyd, die das Produkt beim Auflösen in Wasser gibt. Da diese Verunreinigung für manche Zwecke lästig ist, so ist die Handelsware daräuf zu prüfen. Man kann im allgemeinen verlangen, daß eine Lösung von 1 Teil Chlorzink in 10 Teilen Wasser noch klar bleibe.

Zur quantitativen Bestimmung löst man 10 g der zu untersuchenden Ware in 100 ccm Wasser und läßt unter Umrühren so lange Normalsäure zufließen, bis die trübe Lösung klar wird. Zur schärferen Erkennung der Endreaktion kann auch Methylorange als Indikator angewendet werden. 1 ccm Normalsäure zeigt 0,1089 g Zinkoxychlorid oder 0,0407 g ZnO an.

Bleibende Trübung oder gar ein schwerer Niederschlag der sich beim Erwärmen löst, weist auf Bleigehalt hin.

Man untersucht ferner die Reaktion, ermittelt den Wassergehalt durch Glühen im Porzellantiegel und prüft qualitativ auf Schwefelsäure, Salpetersäure, Eisen und Blei.

In eine ammoniakalische Lösung wird Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Fällung der Metalle eingeleitet, das Filtrat eingedampft und geglüht. Ein etwa verbleibender Rückstand wird auf Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagnesium und ähnliche Verunreinigungen untersucht.

Das Chlorzink wird außerdem häufig in Lösung angewandt und dient in dieser Form hauptsächlich um gewisse Farbstoffe, z. B. Methylenblau, in Form von Zinkdoppelsalzen aus Lösungen abzuscheiden.

Die für diesen Zweck nötigen Chlorzinklösungen werden gewöhnlich direkt durch Auflösen von Zinkabfällen in Salzsäure dargestellt.

Eine Tabelle der spez. Gewichte von Chlorzinklösungen findet sich Bd. II, S. 813.

19. Eisenchlorid.

In der Technik kommt nur das wasserhaltige Eisenchlorid ($Fe\,Cl_3 + 3\,H_2O$) zur Verwendung. Es bildet gelbbraune Krusten, die an feuchter Luft zerfließen; sie sollen sich ziemlich klar in Wasser lösen. Die Lösung ist gelbbraun gefärbt, reagiert sauer und besitzt einen zusammenziehenden Geschmack.

Eine Verunreinigung mit Eisenchlorür verrät sich durch die blaue Färbung, die die Lösung des Produkts mit Ferricyankalium gibt. Auf Salpetersäure ist nach den gewöhnlichen Methoden zu prüfen.

Das Eisenchlorid dient für die Farbentechnik als Oxydationsmittel, zur Bereitung einer Malachitgrünmarke (wahrscheinlich Eisendoppelverbindung), zur Zersetzung der Violettkupferverbindung u. a. m.

Da es ein billiges Produkt ist, und man keine großen Anforderungen an seine Reinheit stellt, begnügt man sich gewöhnlich mit der qualitativen Prüfung. Für Lösungen gibt das spez. Gewicht genügenden Anhalt. Für diese Berechnung genügt die Tabelle von Franz, Bd. II, S. 808.

Handelt es sich um eine genaue quantitative Bestimmung, so ermittelt man zunächst das Eisen, das in Form von Chlorür zugegen ist, durch Titration mit Permanganatlösung; in einer anderen Probe wird der Gesamteisengehalt in analoger Weise bestimmt, nachdem vorerst das Eisenchlorid durch Behandlung mit Zink und Schwefelsäure reduziert worden. Die Differenz entspricht dem als Chlorid vorhandenen Eisen.

20. Bleisuperoxyd [PbO_2][1]).

Das Handelsprodukt stellt ein dunkelbraunes Pulver oder eine braune Paste dar; es kann durch Behandeln einer Bleiacetatlösung mit Chlorkalk oder aus Bleisulfat, Natronlauge und Chlor dargestellt werden.

Je nach der Arbeitsbedingungen gewinnt man das Produkt als lockere oder mehr kompakte Masse, die entsprechend der verschiedenen physikalischen Beschaffenheit sich bei den Oxydationsvorgängen nicht durchwegs gleichartig verhält. Die Erfahrung muß lehren, welcher Qualität im einzelnen Falle der Vorzug einzuräumen ist.

Auf Verunreinigungen wird folgendermaßen geprüft. Eine Probe von einigen Gramm wird mit der 10—12fachen Wassermenge und etwas verdünnter Salpetersäure gekocht und filtriert. Ein Teil des Filtrates wird mit Silbernitratlösung versetzt; es darf keine Trübung entstehen (Abwesenheit von Chlorid); ein anderer Teil wird eingedampft und soll keinen Rückstand hinterlassen. Ein allfälliger Rückstand wird auf Calcium und Blei geprüft. Zum Nachweis von Schwefelsäure erwärmt man eine Probe mit einer konzentrierten Lösung von Natriumbicarbonat, filtriert und versetzt das Filtrat mit Salzsäure im Überschuß und mit Chlorbaryum. Eine besondere Probe wird in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die Masse nach dem Erkalten mit Wasser und einer neuen Menge der zu untersuchenden Substanz behandelt. Färbt sich die Lösung rot, so ist Mangan vorhanden.

Zur Wertbestimmung (s. a. S. 538) werden 3—4 g Pulver oder ca. 10 g Paste abgewogen, mit 100 ccm Halbnormaloxalsäure, 150 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) und destilliertem Wasser (zum Nachspülen) in einem Literkolben durch 1-stündiges Schütteln zersetzt. Man verdünnt auf 1 Liter, filtriert und titriert in 250 ccm, die mit 50 ccm verdünnter Schwefelsäure und etwas destilliertem Wasser versetzt sind, die überschüssige Oxalsäure durch $^1/_5$ Permanganatlösung zurück. — Bleisuperoxyd wird zur Oxydation von Leukobasen (Tetramethyldiamidotriphenylmethan) u. a. m. verwendet.

21. Zinnchlorür (Zinnsalz).

Das wasserhaltige Zinnchlorür ($SnCl_2 + 2\ H_2O$), das ausschließlich in der Technik zur Verwendung kommt, bildet durchsichtige, in Wasser sehr leicht lösliche und an feuchter Luft zerfließliche Krystalle. Das

---

[1]) Vgl. auch Bd. III, S. 164.

Zinnchlorür oxydiert sich an der Luft ziemlich rasch, indem es sich teilweise in Chlorid, teilweise in ein Oxychlorid verwandelt. Ein derart verändertes Produkt scheidet beim Auflösen in Wasser reichlich Zinnoxyd aus. Reines Zinnchlorür soll sich klar in luftfreiem Wasser lösen; doch darf man an ein technisches Produkt kaum so hohe Anforderungen stellen.

Ein beliebtes Verfälschungsmittel für Zinnsalz ist Magnesiumsulfat, das sich im Ansehen wenig davon unterscheidet. Es ist daher mittels Chlorbaryum auf einen stärkeren Schwefelsäuregehalt zu prüfen. Fällt man eine Probe mit Schwefelwasserstoff aus, so soll das Filtrat beim Verdampfen keinen erheblichen Rückstand hinterlassen.

Den wirklichen Gehalt an Zinnchlorür ermittelt man am besten durch Titration mit $^1/_{10}$ Jodlösung in weinsäurehaltiger, mit Natriumbicarbonat übersättigter Lösung.

Zur Beurteilung seines Wertes ist eine Zinnbestimmung mit Berücksichtigung der Löslichkeit der sicherste Weg.

Nach A. Fränkel (Mitt. d. technol. Gewerbe-Mus., Wien 1892, 223) wird die salzsaure Lösung mit überschüssigem Kaliumbichromat versetzt, dann Jodkalium zugefügt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert.

Eine Tabelle über das spez. Gew. von Zinnchlorürlösungen findet sich Bd. II, S. 817.

22. Zinnchlorid.

Das wasserhaltige Zinnchlorid ($SnCl_4 + 5\,H_2O$) bildet eine zerfließliche Salzmasse und ist in Wasser außerordentlich leicht löslich. Es wird hauptsächlich in der Färberei als ein äußerst wichtiges Beiz- und Beschwerungsmittel angewandt. Es soll frei von Zinnchlorür sein und darf daher eine Quecksilberchloridlösung nicht trüben.

Für eine genaue Wertbestimmung ist auch hier die Ermittlung des Zinngehalts das sicherste. Da jedoch meistens Lösungen angewandt werden, so begnügt man sich gewöhnlich damit, das spez. Gew. zu bestimmen, aus dem man den Gehalt nach der Bd. II, S. 818 mitgeteilten Tabelle berechnen kann.

Einen Vorschlag zu einer technischen Zinnbestimmungsmethode, besonders in Pinkbädern, macht O. Geisel (Chem.-Ztg. 26, 553; 1902).

In entsprechend verdünnten Lösungen von Zinnchlorid wird in der Technik die Salzsäure zweckmäßig durch Titration mit $^1/_{10}$ N.-Lauge ermittelt, während das Zinn als SnO_2 gravimetrisch bestimmt wird. Viele führen die Titration so aus, daß sie alles Zinn ausfällen (Überschuß ist zu vermeiden), filtrieren und das Filtrat mit Phenolphtalein weiter titrieren. Handelt es sich z. B. um Pinkbäderanalysen für die Seidenbeschwerung, so verdünnt man jeweils die gleiche abgemessene Menge Pinkbadflüssigkeit auf dasselbe Vielfache. Ändert das Bad sein Zinn- und Säureverhältnis nicht wesentlich, und wird es immer genau auf den gleichen Grad Bé eingestellt, so braucht man annähernd immer die gleiche Anzahl ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge zur Fällung des Zinns.

Es genügt dann, einmal auszuprobieren, wann eben alles Zinn gefällt ist. Einige Zehntel ccm Überschuß beeinflussen das Resultat kaum merklich; größere Mengen können erhebliche Fehler verursachen.

Einfacher und noch hinreichend genau ist die direkte Titration (ohne Filtrieren) unter Zusatz von Methylorange als Indikator.

Die alte Methode der Zinnbestimmung (Ausfällen der kochenden verdünnten Lösung mit Ammoniumnitrat, Filtrieren, Waschen, naß Verbrennen, Glühen, Wägen) ist ziemlich zeitraubend. Geisel empfiehlt ein Verfahren, das sich auf folgende Beobachtung stützt. In der Zinnchloridlösung, die in 10 ccm 0,075—0,100 g SnO_2 enthält, wird alles Zinn in der Kälte durch Natronlauge quantitativ ausgefällt, bevor noch alle Salzsäure neutralisiert ist. $SnCl_4$ bildet mit verschiedenen Farbstoffen anders gefärbte Lacke. Malachitgrün eignet sich hier als Indikator. Gibt man einige Tropfen einer 1 proz. Lösung desselben in Zinnchloridlösung der angegebenen Konzentration, so tritt goldgelbe Färbung mit grüner Nuance auf. Es wird mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge titriert. Da der Umschlag in die ursprüngliche blaugrüne Färbung einer Malachitgrünlösung nicht sehr scharf ist, so benutzt man zur Durchführung der Operation ein geräumiges Becherglas, stellt dasselbe auf eine weiße Unterlage und vergleicht die Färbung, die der eben eingefallene Tropfen Lauge hervorbringt, mit der Färbung der umgebenden Flüssigkeit, schüttelt dann und titriert weiter, bis der letzte Tropfen Lauge die Flüssigkeit um keine Nuance mehr blauer färbt.

Bei einiger Übung erhält man gut übereinstimmende Resultate.

Berechnet man aus den verbrauchten ccm Natronlauge die Menge SnO_2 nach der Gleichung

$$SnCl_4 + 4\,NaOH = Sn(OH)_4 + 4\,NaCl,$$

so erhält man Zahlen, die niedriger sind als die der Wirklichkeit entsprechenden und auf gravimetrischem Wege ermittelten; doch stehen die beiden in einem festen Verhältnis, das etwa folgende Gleichung ausdrückt:

$$7\,NaOH + 2\,SnCl_4 = Sn(OH)_4 + SnCl(OH)_3 + 7\,NaCl.$$

Berechnet man nach dieser Gleichung das SnO_2 aus den verbrauchten ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge, so erhält man Ergebnisse, die mit denen der gravimetrischen Methode ziemlich gut übereinstimmen.

Bei Salzsäureüberschuß wäre die volumetrische Methode mit Malachitgrün fehlerhaft.

23. Arsensäure.

Die Arsensäure, wie sie in der Farbentechnik früher zur Verwendung kam, jetzt aber wohl kaum mehr oder nur noch vereinzelt benützt wird, bildet eine sirupdicke, wäßrige Lösung von einem spez. Gew. von 1,85—2,0. Ihr Gehalt an As_2O_5 schwankt zwischen 60 und 70 %. Am häufigsten wurde eine Säure von etwa 63 % Gehalt angewandt, die ein spez. Gew. von gegen 1,95 besitzt.

Die Arsensäure diente fast ausschließlich für den Fuchsinschmelzprozeß. Ihre Beschaffenheit ist für die Anwendung von großer Wichtigkeit. Sie soll vor allem frei von Salpetersäure sein, die hier leicht durch die gewöhnlichen Erkennungsmethoden nachgewiesen werden kann. Außerdem darf sie höchstens 0,5—1 % arsenige Säure enthalten. Letztere läßt sich leicht in der durch Natriumbicarbonat abgestumpften Säure durch $^1/_{10}$ Jodlösung messen. Sie soll ferner beim Übersättigen mit Ammoniak ziemlich klar bleiben. Ein starker Niederschlag deutet auf das Vorhandensein von Kalk, der sich häufig in der käuflichen Arsensäure in Form des sauren Arseniats vorfindet.

Man begnügt sich in der Regel damit, stets eine Arsensäure von demselben spez. Gew. anzuwenden, von deren annähernder Reinheit man sich durch qualitative Prüfung überzeugt. Für diese Zwecke dürfte die nachstehende, von R. Nietzki aufgestellte Tabelle ausreichen, obwohl sie nicht in allen Stücken auf große Genauigkeit Anspruch macht.

Spez. Gew. bei 16°	Gehalt an As_2O_5 Proz.	Spez. Gew. bei 16°	Gehalt an As_2O_5 Proz.
1.761	56.5	2.003	66.5
1.781	57.4	2.071	67.7
1.803	58.3	2.112	68.9
1.826	59.2	2.157	70.2
1.850	60.1	2.205	71.7
1.875	61.1	2.257	72.9
1.903	62.1	2.314	74.3
1.932	63.5	2.364	75.5
1.964	64.2	2.446	77.4
1.997	65.3		

Da es häufig vorgekommen ist, daß das spez. Gew. der Arsensäure durch Zusatz von Natriumarseniat aufgebessert wurde, so ist vor allem auf ihre fast vollkommene Flüchtigkeit Wert zu legen. Man versetzt die Säure zweckmäßig mit etwas reinem Zucker und erhitzt zu starkem Glühen. Reine Arsensäure darf keinen erheblichen Rückstand hinterlassen.

24. Rauchende Schwefelsäure.

Vgl. darüber die ausführlichen Angaben Bd. I, S. 470 ff.

25. Phosphoroxychlorid [$POCl_3$].

Phosphoroxychlorid wird dargestellt durch Destillation von 1 Teil entwässerter Oxalsäure mit 2 Teilen Phosphorpentachlorid oder durch Behandeln von Phosphortrichlorid mit Kaliumchlorat.

Es bildet eine farblose, lichtbrechende, bei 110° siedende Flüssigkeit von 1,7 spez. Gew.

Auf seine Reinheit wird durch Bestimmung des spez. Gew. und durch fraktionierte Destillation geprüft.

Phosphoroxychlorid wird bei der Darstellung von Viktoriablau, Nachtblau und anderer Farbstoffe gebraucht.

26. Ammoniak.

Die in der Farbentechnik zur Verwendung kommende Ammoniakflüssigkeit ist von sehr verschiedener Stärke und Reinheit. Das rohe Produkt, wie es bei der Gasfabrikation als Nebenprodukt gewonnen wird, ist meist durch brenzlige Bestandteile, die sich nach dem Neutralisieren mit Säuren durch den Geruch verraten, stark verunreinigt. Ein schwefelhaltiges Ammoniak ist für die meisten Zwecke zu verwerfen. Man weist den Schwefelgehalt leicht durch Bleilösung nach. Für die quantitative Bestimmung des Ammoniaks genügt in den meisten Fällen das spez. Gew. Wo es auf größere Genauigkeit ankommt, ist jedoch die alkalimetrische Titration vorzuziehen. Die Analyse der Ammoniakflüssigkeit, der Ammoniaksalze und des Flüssigen (verdichteten) Ammoniaks ist Bd. I, S. 644; Bd. III, S. 365 ff. ausführlich beschrieben.

27. Natriumnitrit [$Na\,NO_2$].

Die Wertbestimmung des Natriumnitrits kann nur Rücksicht auf das wirkliche $Na\,NO_2$ nehmen; das stets daneben vorhandene $Na\,NO_3$ ist für die Zwecke der Farbenfabrikation wertlos. Aus diesem Grunde sind hier die Methoden für Bestimmung des Gesamtstickstoffs (durch das Nitrometer oder sonstwie) unanwendbar. Praktisch angewendet werden heute wohl nur die Permanganatmethode und die Sulfanilsäuremethode.

Lunge (Zeitschr. f. angew. Chemie 4, 629; 1891) hat diese Methoden in ihren verschiedenen Abänderungen miteinander verglichen und folgende Ergebnisse erhalten. Die ursprüngliche von Feldhaus, wonach man die Permanganatlösung in eine angesäuerte Lösung von Natriumnitrit einlaufen läßt, bis die rote Farbe stehen bleibt, führt unausbleiblich zu Verlusten durch Zersetzung von salpetriger Säure zu NO und HNO_3, wobei ein Teil des Stickoxyds verloren geht, wie schon der Geruch anzeigt. Daher fallen die Resultate ganz ungleich und erheblich zu niedrig aus. Richtige Resultate werden dagegen erhalten, wenn man nach der von Lunge schon 1877 vorgeschriebenen Methode (vgl. Bd. 1, S. 421) so verfährt, daß man die Salpetrigsäurelösung, in diesem Falle eine wäßrige Lösung von Natriumnitrit, in eine bestimmte Menge von Permanganatlösung einlaufen läßt, die mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert und auf 40—50° erwärmt ist, wobei man natürlich langsam einlaufen lassen und gut umschütteln muß; das Ende der Reaktion ist eingetreten, sobald die Rosafarbe eben verschwunden ist. Man verwendet z. B. 20 ccm einer Halbnormal- (oder 100 ccm einer $^1/_{10}$N.-) Permanganatlösung, mit Schwefelsäure angesäuert und wie oben erwärmt, und läßt eine Lösung von 1 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser aus einer Bürette einlaufen, bis eben Entfärbung eingetreten ist. Eine genau halbnormale Permanganatlösung verbraucht pro Kubikkzentimeter $\frac{69{,}01 \times 0{,}004}{16}$ = 0,01725 g wirkliches $Na\,NO_2$, also 20 ccm des Permanganats 0,3450 g $Na\,NO_2$ oder 34,50 ccm einer 1 proz. Lösung von chemisch reinem

Natriumnitrit. Hat man in Wirklichkeit n ccm der Nitritlösung gebraucht, so ist der Prozentgehalt des Nitrits $= \frac{3450}{n}$ $Na\,NO_2$. Die Methode ist auf $+$ 0,1 % genau.

Ebenso genau ist die Methode von Kinnicutt (Proc. Amer. Acad. 1883, 275). Man läßt $^1/_{10}$ N.-Permanganatlösung langsam in neutrale Natriumnitritlösung bis zur bleibenden Rotfärbung einfließen, setzt dann einige Tropfen Schwefelsäure, dann Überschuß von Permanganat zu, säuert stark an, erhitzt zum Sieden und titriert das überschüssige Permanganat mit $^1/_{10}$ N.-Oxalsäure zurück. Gegenüber der Methode von Lunge ist sie umständlicher, ohne genauer zu sein.

P. Heermann („Färbereichemische Untersuchungen", Berlin 1907) macht folgende Angaben über die Methode der „Vereinigten deutschen Nitrit-Fabrikanten". 100 g Nitrit werden zu 1 Liter gelöst; von dieser Lösung werden wiederum 100 ccm zu 1 Liter verdünnt (= 10 g Salz in 1 Liter oder 1 ccm Lösung = 0,01 g Salz). Die zur Verwendung kommende Lösung von Kaliumpermanganat ist mit tetraoxalsaurem Kalium so eingestellt, daß 100 ccm derselben genau 1 g $Na\,NO_2$ entsprechen[1]), also die verbrauchte Anzahl ccm direkt die Prozente $Na\,NO_2$ angibt. Beim Titrieren der Nitritlösung wird durch einen vorläufigen Versuch der ungefähre Gehalt festgestellt. Zur endgültigen Analyse werden 100 ccm der Nitritlösung (= 1 g Salz) mit Wasser zu 1 Liter verdünnt, die vorher festgesetzte Menge der Kaliumpermanganatlösung hinzugegeben, mit reiner Schwefelsäure stark angesäuert und nach jedesmaliger Entfärbung tropfenweise noch so viel Permanganatlösung hinzulaufen gelassen, bis eine schwache, mindestens drei Minuten bleibende Rötung entsteht.

Je 1 ccm Pemanganatlösung = 1 % $Na\,NO_2$. Diese Methode umgeht die unvermeidlichen Verluste, die beim direkten Titrieren einer angesäuerten Nitritlösung mit Permanganat entstehen dadurch, daß sie zunächst den ungefähren Gehalt feststellt und dann die gesamte nötige Menge Permanganatlösung auf einmal zugibt, um nur die letzten Reste salpetriger Säure abzutitrieren.

In Farbenfabriken ist vielfach eine Methode üblich, mit der man den Diazotierungsprozeß im kleinen nachahmt, indem man Natriumnitritlösung in mit Eis gekühltes Anilin einfließen läßt, bis Jodkaliumstärkepapier gebläut wird.

Von verschiedenen Seiten (Schultz, Vaubel) wird die Anwendung von sulfanilsaurem Natron empfohlen. (Zeitschr. f. Farben- und Textil-Chemie 1902, 37, 149, 339.)

Zu deren Ausführung werden 14,4375 g sulfanilsaures Natron in 250 ccm gelöst. 1 ccm dieser Lösung entspricht 0,01727 g Nitrit.

50 ccm der Sulfanilatlösung werden auf 250 ccm verdünnt und mit 10 ccm Salzsäure versetzt. Man läßt so lange Nitritlösung (ca. 23 g

---

[1]) Eine solche Lösung würde 9,1622 g chemisch reines $KMnO_4$ im Liter enthalten, also 0,2897 normal sein.

in 1 L. Wasser) zulaufen, bis Jodkaliumstärkepapier gebläut wird. Der Moment ist maßgebend, wo beim Auftropfen die Reaktion sofort eintritt und einige Minuten anhält.

Bei dieser Arbeitsart, unter Verwendung eines ganz reinen, schließlich über Schwefelsäure getrockneten Salzes und von stets frischer Stärkelösung (Lunge, Chem.-Ztg. 18, 501; 1904), erhält man Resultate, die mit denjenigen der Permanganatmethode genügend übereinstimmen. (Vgl. auch Wegner, Zeitschr. f. analyt. Chemie 42, 159; 1903.)

(Zur Darstellung eines brauchbaren Salzes wird mehrmals umkrystallisiertes, zwischen Filtrierpapier gut getrocknetes, sulfanilsaures Natrium zwei Tage im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure stehen gelassen. (Lunge, Chem.-Ztg. 18, 501; 1904.)

An Stelle von sulfanilsaurem Natron kann nach Vaubel auch p-Toluidin verwendet werden, wenn man in sehr saurer Lösung arbeitet („Die phys. u. chem. Methoden d. quantit. Best. org. Verb." II, 1902, S. 251.)

Technisches Natriumnitrit pflegt 97—98 % $Na\,NO_2$ zu enthalten.

28. Kaliumbichromat [$K_2\,Cr_2\,O_7$].

Das Kaliumbichromat ist ein äußerst wichtiges Oxydationsmittel und findet namentlich in großen Mengen für die Alizarinfabrikation, in der Färberei zum Beizen, Nachbehandeln u. a. m. Verwendung.

Über seine Analyse usw. vgl. Bd. II, S. 810.

29. Natriumbichromat [$Na_2\,Cr_2\,O_7$ und $Na_2\,Cr_2\,O_7 + 2\,H_2\,O$].

Das Kaliumbichromat wird immer mehr durch das wohlfeilere und viel leichter lösliche Natriumbichromat verdrängt. Es bildet kleine, leicht lösliche, rotgelbe Krystalle, die an der Luft leicht feucht werden (Bd. II, S. 811).

Da dieses Salz noch weniger Garantie für seine Reinheit bietet als das Kaliumbichromat, so empfiehlt sich stets eine Chromsäurebestimmung nach der Bd. II, S. 810 beschriebenen Methode.

30. Schwefelnatrium.

Im Handel findet sich das Produkt in Form von Krystallen ($Na_2\,S + 9\,H_2O$), die gelbe bis dunkelbraune Farbe besitzen, oder in geschmolzenem wasserfreien Zustande. Die gewöhnlichen Verunreinigungen bestehen aus freiem Alkali und Thiosulfat.

Die volumetrische Bestimmungsmethode von M. Battegay (Zeitschr. f. Farben- und Textil-Chemie 1903, 349) beruht auf der Fällungstitration mit Zinkvitriollösung und Cadmiumsulfatpapier als Indikator.

Man versetzt die Lösung des zu analysierenden Schwefelnatriums so lange mit Essigsäure, bis der zugesetzte Indikator, Phenolphtalein, von rot nach farblos umschlägt, so daß kein Zinksalz mehr durch das Alkali absorbiert wird. Alsdann läßt man so lange Zinkvitriollösung

($ZnSO_4 + 7 H_2O$) von bestimmtem Gehalte zufließen, bis alles Natriumsulfid in das unlösliche Zinksulfid verwandelt ist.

Um diesen Augenblick zu erkennen, bedarf man eines gefärbten Indikators, der die Anwesenheit von wasserlöslichem Sulfid anzeigt, und der mit Zinksulfid in der Kälte nicht reagiert. Diesen Bedingungen genügt das Cadmiumsulfat. Man betupft weißes dickes Löschpapier (kein gewöhnliches Filtrierpapier) mit einer konzentrierten Lösung von Cadmiumsulfat und bringt Tropfen der titrierten Flüssigkeit auf die eben gemachten Flecke.

So lange Alkalisulfid vorhanden ist, entsteht gelbes Cadmiumsulfid. Man erkennt das Ende der Reaktion nach einiger Übung sehr genau[1]).

E. Podreschetnikoff (Zeitschr. f. Farben-Ind. 6, 388; 1907; Chem. Zentralbl. 1908, I, 1329; Zeitschr. f. angew. Chemie 12, R. 500; 1908) schlägt eine neue Methode der volumetrischen Bestimmung vor und macht dabei von folgenden Tatsachen Gebrauch. Es ist zu berücksichtigen, daß vielfach freies Na OH vorhanden ist, das die Titration erschwert. 1 Mol. Na_2S gibt mit einem Äquivalent Mineralsäure Na SH, das auf Phenolphtalein neutral reagiert. Versetzt man aber das Na SH mit Formaldehyd, so tritt von neuem alkalische Reaktion gegen Phenolphtalein auf, gemäß folgender Gleichung:

$$NaSH + CH_2O + N_2O = CH_2\begin{cases} OH \\ SH \end{cases} + NaOH.$$

Die alkalische Reaktion in Gegenwart von Formaldehyd verschwindet erst dann, wenn sämtliches Na durch Mineralsäure gebunden ist.

Bei der Durchführung der Analyse löst man 9,052 g Schwefelnatrium in 500 ccm destilliertem, frisch ausgekochtem Wasser, verdünnt 10 ccm dieser Lösung mit 150 ccm Wasser, setzt Phenolphtalein zu und titriert mit $^1/_{10}$ N.-H_2SO_4 bis zur Farblosigkeit; dann gibt man 10 ccm einer N.-Lösung von Formaldehyd zu, worauf wieder Rotfärbung eintritt, und titriert nochmals mit $^1/_{10}$ N.-H_2SO_4. Das zweite Quantum Säure entspricht genau dem vorhandenen NaSH bzw. Na_2S.

M. Tschilikin (Zeitschr. f. analyt. Chemie 48, 456; 1909; Chem. Zentralbl. 1909, II, 750) hat bei der Untersuchung einiger Handelsproben von Natriumsulfid nach Gutmann (Zeitschr. f. analyt. Chemie 46, 485; 1907) festgestellt, daß diese außer Eisensulfid fast durchweg noch Thiosulfat enthielten. Zur Bestimmung der Na_2S-Gehaltes verfährt er folgendermaßen. Man löst 15 g in 500 ccm Wasser (alles verwendete Wasser muß luftfrei sein), filtriert nach 12 Stunden vom ausgeschiedenen Eisensulfid ab und füllt das Filtrat auf 1 L. auf. Wenn die Menge der Beimischungen nicht bestimmt sein soll, kann man für die Analyse direkt die dekantierte Lösung nehmen. Zu 50 ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung gibt

[1]) Siehe auch „Handbuch der Sodaindustrie usw." von Prof. Dr. Lunge, II, 392 (1879); 2. Aufl. II, 480.

man 200 ccm Wasser, fügt mit Hilfe einer Bürette 10 ccm Sulfidlösung (15 g in 1000 ccm) hinzu, säuert die Lösung mit 10 ccm $^1/_{10}$ N.-H_2SO_4 an und titriert mit Thiosulfatlösung. Zur Bestimmung des Thiosulfates ($Na_2S_2O_3$) fällt man den Schwefelwasserstoff mittels $CdCO_3$ und titriert nach dem Abfiltrieren nach der gleichen Methode; die Differenz entspricht dem Schwefelwasserstoff. Zu 5 g $CdCO_3$, die mit 100 ccm Wasser digeriert sind, fügt man 10 ccm $^1/_{10}$ N.-H_2SO_4, dann langsam 10 ccm Natriumsulfidlösung, mischt ordentlich durch, läßt $^1/_4$ Stunde stehen, filtriert, wäscht den Rückstand mit Wasser aus, fügt zum Filtrat 25 ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung, dann 10 ccm $^1/_{10}$ N.-H_2SO_4 und titriert mit Thiosulfatlösung zurück.

(Vgl. auch Bd. I, S. 510. 528. u. dieser Bd., S. 341.)

Schwefelnatrium wird in großen Mengen zur Herstellung von Schwefelfarbstoffen, bei deren Anwendung in der Färberei und zu Reduktionszwecken gebraucht.

31. Wasserglas.

Wasserglas wird dargestellt durch Zusammenschmelzen von Quarzsand mit Soda oder Pottasche, oder einem Gemisch von Soda und Pottasche, oder von Quarzsand mit Alkalisulfat oder Alkalichlorid in Gegenwart von Holzkohle, oder durch Lösen von geglühtem und in Wasser abgeschrecktem Feuerstein, oder von Kieselgur in Alkalilauge unter Druck.

Das feste Handelsprodukt stellt weißliche, glasartige Stücke dar; durch Eisengehalt ist es häufig grünlich (Eisenoxydul) oder graugelb (Eisenoxyd) gefärbt.

Vielfach kommt es in Form einer wäßrigen Lösung von 37—40°, seltener von 30—33° Bé (1,26—1,30 spez. Gew.) mit einem Gehalt von über 70 % SiO_2 im Handel vor.

Die Lösungen müssen zur Vermeidung von Kieselsäuregallerte-Ausscheidung unter Luftabschluß aufbewahrt werden.

Die Anwendung ist eine mannigfache: Zusatz zu Seifen, zu Firnissen, für feuersichere Imprägnierung, zur Herstellung von Kunststeinen und Kitten, in der Stereochromie, in der Appretur und Färberei, namentlich auch zum Beschweren von Seide in Verbindung mit Zinnchlorid und Natriumphosphat, beim Bleichen mit Wasserstoffsuperoxyd usw.

Gutes Wasserglas soll sich in warmem Wasser vollständig lösen oder nur einen ganz geringen Rückstand hinterlassen. Die Prüfung hat Rücksicht zu nehmen auf den Gehalt an Kieselsäure, an gebundenem Natron und an Neutralsalzen (wie Kochsalz); auch Alkalisulfid, Blei- und Eisenverbindungen können vorhanden sein.

Der Gehalt von Wasserglaslösungen kann durch Ermittlung des spez. Gew. bestimmt werden.

Die Kieselsäure wird nach dem gebräuchlichen Verfahren oder dann volumetrisch durch Überführung in Kieselfluorkalium (Stolba, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1, 163; 1863) oder direkt durch Titration mit Normalsäure (Methylorange als Indikator) bestimmt.

Über die quantitative Untersuchung macht P. Heermann (Chem.-Ztg. 28, 879, 883; 1904; „Färbereichemische Untersuchungen", Berlin 1907, 169) folgende Angaben.

Gebundenes plus freies Alkali. 15—20 g Wasserglas werden zu 500 ccm gelöst. Die Lösung sei absolut klar und setze auch bei mehrtägigem Stehen nicht ab. 100 ccm der Lösung werden mit N.-Salz- oder Schwefelsäure, Methylorange als Indikator, titriert.

1 ccm N.-Säure = 0,031 g Na_2O bzw. 0,04 g NaOH.

Kieselsäure. Weitere 100 ccm der Stammlösung werden mit konzentrierter Salzsäure in der Platinschale zersetzt, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, mehrmals mit Salzsäure befeuchtet und eingedampft, zuletzt 1½—2 Stunden im Trockenschranke bei 110—120° C getrocknet, mit warmer verdünnter Salzsäure aufgenommen, filtriert, gut ausgewaschen, getrocknet, stark geglüht und gewogen (= SiO_2). Als Probe auf die Reinheit der Kieselsäure kann diese mit reiner Flußsäure und Schwefelsäure in flüchtige Kieselfluorwasserstoffsäure übergeführt werden. Sollte bei Wiederholung dieser Operation ein Rückstand verbleiben, so ist dieser von dem anfänglich gefundenen Werte in Abzug zu bringen.

Kochsalz, Neutralsalze. Das Filtrat von der Kieselsäure wird mit Ammoniak, kohlensaurem Ammonium und oxalsaurem Ammonium versetzt, auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt, 24 Stunden stehen gelassen, filtriert, eingedampft, die Ammonsalze durch schwaches Glühen verjagt, bis zum konstanten Gewicht schwach geglüht und gewogen = Na Cl u. ä.

Freies Alkali. Eine allgemein anerkannte Methode existiert zurzeit nicht. (S. Ed. Jordis, Chem.-Ztg. 29, 33; 1905.)

Die Heermannsche Methode gründet sich auf die totale Ausfällung der Kieselsäure als Baryumsilikat; die besten Bedingungen, die er gefunden, sind die folgenden:

10 g Wasserglas werden zu 100 ccm mit destilliertem kalten Wasser verdünnt. Dieser Lösung setzt man eine kalte Lösung von mindestens 10 g Baryumchlorid (also z. B. 100 ccm N.-Chlorbaryumlösung) in dünnem Strahle unter fortwährendem Schütteln zu. Die Mischung wird auf 250 ccm aufgefüllt, gut durchgeschüttelt und sofort durch ein trockenes Filter filtriert. Nach Verwerfung der ersten 20—30 ccm werden 100 ccm des Filtrats mit $^1/_{10}$ N.-Säure, Phenolphtalein als Indikator, titriert. 1 ccm $^1/_{10}$-N.-Säure = 0,004 g Na OH frei.

Da etwa vorhandenes Natriumcarbonat neben dem Silikat als Baryumcarbonat mit ausgefällt wird, so wird auf diese Weise nur das als Ätzkali vorhandene Natron bestimmt.

Mit dieser Methode übereinstimmende Werte werden durch Fällen des kieselsauren Natrons vermittels Kochsalz und Alkohol erhalten. 10 g Wasserglas werden in der Kälte mit 20—50—100 ccm gesättigter und neutralisierter Kochsalzlösung und die breiige Masse auf 200 bis 250 ccm mit neutralisiertem Alkohol versetzt. 100 ccm des Filtrates

werden mit $^1/_{10}$ N.-Säure, Phenolphtalein als Indikator, titriert. Kochsalz allein fällt unvollständig, Alkohol allein ergibt eine schlecht filtrierbare Masse.

Wenngleich diese Methoden noch verbesserungsfähig sein dürften, so liefern sie doch eine für technische Zwecke brauchbare Handhabe.

Zweite Abteilung.

Die Farbstoffe.

Allgemeines.

Die im Laboratorium vorkommenden Untersuchungen von fertigen Farbstoffen können zweierlei Art sein:

1. Ein seiner Natur und Abstammung nach unbekannter Farbstoff soll auf seine chemische Zusammensetzung und Konstitution hin untersucht und seine Darstellung ermittelt werden.

2. Ein gegebenes Erzeugnis ist auf seinen Färbewert bzw. auf Nuance, Färbekraft, Reinheit und Echtheit zu untersuchen.

In beiden Fällen wird man zunächst das Verhalten des Farbstoffes zur Faser bzw. dessen Färbeeigenschaften festzustellen trachten, weil damit bereits wichtige Anhaltspunkte für die Erkennung des Körpers zu gewinnen sind; erst dann betritt man den Weg der ausführlichen Untersuchung (s. weiter unten).

Zur Kontrolle der Fabrikate in den Farbenfabriken und für die Wertbestimmung der Handelsware greift man beinahe ausnahmslos zum quantitativen Probefärben gegen ein bekanntes Vergleichsobjekt, den sog. „Typ“. Alle sonstigen zu diesem Zweck gemachten Vorschläge, z. B. das Titrieren mit Natriumthiosulfat oder Chlorkalklösung, die Anwendung von kolorimetrischen Methoden usw., sind im allgemeinen für die Praxis wertlos [1]).

Die von den Fabriken in den Handel eingeführten Farbstoffe sind nur in vereinzelten Fällen reine chemische Verbindungen. Gewöhnlich enthalten sie größere oder kleinere Mengen eines indifferenten Verdünnungsmittels, z. B. Kochsalz, Glaubersalz, Dextrin, Zucker usw. Ein Gehalt an ersterem kann von der Fabrikation herrühren; es ist in mehr oder minder großen Quantitäten bei allen Produkten anzutreffen, zu deren Ausfällung Kochsalz verwendet wurde. Sehr oft aber wird es, gleich den andern oben genannten Substanzen, den Erzeugnissen absichtlich beigemischt. Solche Zusätze haben nicht den Charakter von Verfälschungen; sie erweisen sich, wie gleich gezeigt werden soll, aus verschiedenen Gründen als notwendig. In der Fabrikation fallen die einzelnen Partien nicht immer in gleicher Stärke und Reinheit aus;

---

[1]) Das gleiche gilt von der G. Ullmannschen Prüfungsmethode für basische Farbstoffe (Chem.-Ztg. **23**, 1014; 1899). Siehe auch Dr. A. Heinemann, Bemerkungen zu G. Ullmanns Prüfungsmethode (Chem.-Ztg. **24**, 58; 1900).

das Produkt ist oftmals etwas farbreicher, ein andermal dagegen farbärmer. Der Konsument verlangt aber von dem Fabrikanten eine durchaus gleichmäßige Ware. Er will genau wissen, wieviel er davon auf eine gewisse Quantität Wolle, Seide usw. nötig hat, um einen bestimmten Farbenton zu erreichen. Dem Fabrikanten bleibt demnach nichts anderes übrig, als die schwächste aus der Fabrikation hervorgehende Partie als Typ zu benutzen, stärker ausfallende Operationen dagegen durch Hinzumischung eines indifferenten Stoffes auf die Normalstärke zu bringen. Noch weitere Verdünnung erleiden die Farbstoffe häufig, wenn sie in den Kleinhandel, namentlich nach dem Orient, übergehen.

Solche Produkte, die mit Rücksicht auf ihre eigenartige Verwendung billig und nicht allzu farbreich sein sollen, enthalten oft nur wenige Prozente an Farbstoff.

Manchmal, namentlich bei ganz teuren Erzeugnissen von hohem Färbevermögen, verlangt der Konsument eine wohlfeilere, wenn auch farbärmere Ware, die ihm nicht zu vermeidende Verluste beim Abwiegen usw. weniger fühlbar werden läßt.

Unter solchen Umständen ist es durchaus nötig, daß sowohl Käufer als Verkäufer den Farbstoffgehalt der Produkte vergleichend feststellen können [1]).

Bevor das eigentliche quantitative Färben eingehend besprochen werden kann, ist es wichtig, die Umstände kennen zu lernen, unter denen sich die verschiedenen Farbstoffe auf der Faser fixieren.

Im allgemeinen zeigen die Teerfarbstoffe ein direktes Vereinigungsbestreben zu der tierischen Faser (Wolle und Seide). Der pflanzlichen Faser, z. B. der Baumwoll- und Leinenfaser, geht diese Eigenschaft gegenüber vielen Farbstoffen ab; diese Faser bedarf besonderer Fixierungsmittel, z. B. der Gerbsäure, der Tonerde, des Zinnoxyds usw., mit denen die Farbstoffe unlösliche Verbindungen, sog. „Lacke", bilden. Einige Pflanzenfasern, z. B. die Jute, besitzen die Eigenschaft, die meisten Farbstoffe ohne solche Beizen zu fixieren. Andererseits gibt es auch viele Farbstoffe, die sich ohne Beizen auf Baumwolle anfärben lassen.

Die Umstände, unter denen sich die Farbstoffe auf der tierischen Faser fixieren, sind außerdem verschieden. So färben sich die meisten Farbstoffe, deren färbendes Prinzip das Salz einer organischen Base ist, nur im neutralen oder schwach essigsauren Bade aus. Der Zusatz einer Mineralsäure oder eines sauren Salzes verhindert das Anziehen der Faser fast vollständig. Zu dieser Gruppe, die als „basische Farbstoffe" bezeichnet werden, gehört das Rosanilin, ein großer Teil seiner Derivate und anderer Farbstoffe. Besitzt der Farbstoff als solcher dagegen den Charakter einer Säure, so ist für das Auffärben die Gegenwart einer

---

[1]) W. P. Atwood (J. Amer. Chem. Soc. 26, 573; Zeitschr. f. angew. Chem. 18, 585; 1905) macht darauf aufmerksam, daß sich Anilinöl sehr gut bei der Bestimmung der Beschwerungsmittel in Anilinfarben zur Extraktion des Farbstoffes eignet. Es löst leicht die Farbstoffe — namentlich auch Methylenblau — ohne zugleich die üblichen Kupierungsmittel wie Dextrin, Zucker, Salz usw. mit zu lösen.

Mineralsäure oder eines sauren Salzes nötig. Diese Gruppe sind die „Säurefarbstoffe". Hierher gehören die meisten Sulfonsäuren sowie Phtaleinfarbstoffe. Einige Sulfonsäuren, so z. B. die Monosulfonsäure des Triphenylrosanilins, zeigen die Eigenschaft, sich in Form ihrer Salze in schwach alkalischer Lösung mit der Faser zu vereinigen. Es findet alsdann ein viel gleichmäßigeres Durchdringen der Faser statt. In einem sauren Bade kommt dann schließlich der Farbstoff erst zur vollen Entwicklung. Diese Farbstoffe werden als „Alkalifarbstoffe" bezeichnet.

Eine vierte Gruppe bilden diejenigen Farbstoffe, die niemals allein, sondern stets in Form ihrer meist charakteristischen Metallacke auf der Faser fixiert werden.

Hierher gehören das Alizarin und seine Analogen, das Gallocyanin, das Cörulein, das Galloflavin und andere mehr.

Will man einen Farbstoff behufs seiner Wertbestimmung färben, so sucht man vorerst zu ermitteln, in welche jener Hauptgruppen er gehört, und wählt einen Farbstoff von bekannter Stärke und möglichst gleicher Nuance als Typ.

Für diese qualitative, mehr nur orientierende Prüfung dienen folgende Anhaltspunkte.

Direkt ziehende Baumwollfarbstoffe. Ein Streifen Baumwollstoff oder ein kleines Garnsträngchen wird etwa 10—15 Minuten in einer mit ein wenig Seife oder Soda oder Natriumphosphat oder Schwefelnatrium (Schwefelfarbstoffe) versetzten Lösung des Farbstoffes gekocht und darauf gespült. Die Baumwolle ist deutlich gefärbt und das Bad mehr oder weniger erschöpft. Verbleibt eine noch stark gefärbte Lösung, so wird ein zweiter, eventuell ein dritter Baumwolllappen analog behandelt.

Basische Farbstoffe. Versetzt man die Lösung solcher Farbstoffe mit Tannin- und Natriumacetatlösung, so entstehen stark gefärbte Niederschläge; tierische Fasern werden in neutralem Bade in vollen Tönen, Baumwolle wird nur schwach angefärbt.

In der warmen Lösung wird Wolle, Seide oder tannierte Baumwolle ca. $^1/_4$ Stunde umgezogen; bei Anwesenheit basischer Farbstoffe tritt Färbung ein.

Säurefarbstoffe färben in der Regel Baumwolle nicht oder nur ganz leicht an und liefern auch auf Wolle in neutralem Bade keine Färbung. Sobald aber zur warmen Flotte ein wenig Schwefelsäure zugefügt wird, so zieht die Wollfaser den Farbstoff rasch an, und das Bad ist meist schnell erschöpft. Diese Farbstoffe sind für die Baumwolle ohne Bedeutung, finden aber um so größere Verwendung zum Färben tierischer Fasern.

Beizenfarbstoffe. Werden Baumwolle und Wolle in neutralem, saurem oder alkalischem Bade gar nicht oder nur in mageren Tönen angefärbt, so liegt voraussichtlich ein Beizenfarbstoff vor. Man führt jetzt gebeizte Wolle oder Baumwolle in die warme Farbstofflösung ein, manipuliert während 15—30 Minuten, wäscht aus und gibt eventuell ein Schönungs- (Seifen-) Bad.

Vorzüglich eignen sich zu diesen Versuchen Baumwollappen, die streifenweise mit verschiedenen Beizen bedruckt sind. Man erhält hierbei in einer einzigen rasch zu Ende geführten Färbeoperation nebeneinander mehrere Lacke, deren Beschaffenheit oft sofort weitgehende Schlüsse auf die Natur und Zusammensetzung des Farbstoffes ermöglicht.

Probefärben. Ein erfolgreiches Arbeiten setzt Vertrautheit mit demjenigen Gebiete der Färberei voraus, in das die vorzunehmenden Versuche einschlagen; sichere Beurteilung der Resultate hinsichtlich Farbstärke, Nuance, Reinheit usw. ist nur dem geübten Auge möglich.

Für das eigentliche quantitative Färben bedarf man:

1. einiger graduierter Pipetten. Maßzylinder und Maßkolben;
2. geeigneter Färbegefäße: Bechergläser (z. B. konische Hartglasbechergläser von ca. 400 ccm Inhalt), Porzellanbecher oder Porzellanschalen; Becher oder Schalen aus verzinntem Kupfer von 300—1000 ccm Inhalt, die direkt über Gas oder im Wasser-, Öl-, Dampf-, Chlorcalcium- oder Glycerinbad erwärmt werden;
3. der nötigen Anzahl von Glasstäben von ┐__┌- oder ‾\/‾-Form zum Aufhängen und Umziehen der Stränge.

Um ein gleichmäßiges Erwärmen zu erzielen, ist es zweckmäßig, mehrere Färbegefäße in einem rechteckigen oder runden Blech- oder Kupferkasten zu einer Färbebatterie zu vereinigen.

Einrichtungen dieser Art sind von Marshall (Journ. Soc. Chem. Ind. **1893**, 909 und 996), von Whiteley (Journ. Soc. Chem. Ind. **1891**, 521), von Hummel (Handbuch der Färberei von Knecht, Rawson und Löwenthal, 1895, 1002), von S. Kapff (Färber-Ztg. **1898**, 357) u. a. beschrieben worden.

Eine einfache und praktische Vorrichtung zeigt Fig. 49. Sie besteht aus einem rechteckigen Kupferkasten mit 4 Eisenfüßen und ist zum gleichzeitigen Einstellen von 6 Porzellanbechern (Fig. 50) eingerichtet. Die letzteren sitzen nicht direkt auf dem Boden des Bades, sondern auf einer mehrere Zentimeter über demselben angebrachten durchlochten Kupferplatte auf. Als Wärmeflüssigkeit kann Wasser, Glycerin usw. benutzt werden. Das Erhitzen geschieht durch Gas oder durch indirekten Dampf. In letzterem Falle ist zwischen dem Boden des Gefäßes und der Siebplatte eine geschlossene Dampfschlange eingesetzt.

Wo regelmäßig viele Färbungen gleichzeitig zu machen sind, wird man mit Vorteil größere Bäder mit 8—12 Löchern herstellen lassen, ja unter Umständen mehrere solcher Kupfergefäße auf einem passenden Gestelle derart nebeneinander placieren, daß eine gute Übersicht und rasches Arbeiten möglich wird.

In Fällen, wo schon geringe Temperaturdifferenzen einen Einfluß auf das Endresultat auszuüben vermögen, wird man gut tun, ein Bad von kreisrundem Querschnitt zu wählen und zwischen Boden und Siebplatte ein Flügelrad einzulegen, durch dessen Drehung ganz gleichmäßiges Erwärmen zu erreichen ist.

Für die Ausführung vergleichender Färbeversuche sind folgende allgemeine Regeln zu beachten:

1. Die zu färbende Faser muß von der gleichen Art sein wie diejenige, auf die man den Farbstoff im großen anwenden will. (In manchen Fällen sind auch abweichende Verfahren zulässig; so können basische Farbstoffe, um das Beizen der Baumwolle mit Tannin zu umgehen, auf Seide oder Wolle ausprobiert werden; desgleichen Farbstoffe, die zum Färben von Leder, Haaren, Federn usw. dienen; andere, die für Papier, Stroh, Holz usw. bestimmt sind, können auf Baumwolle ausgefärbt werden.)

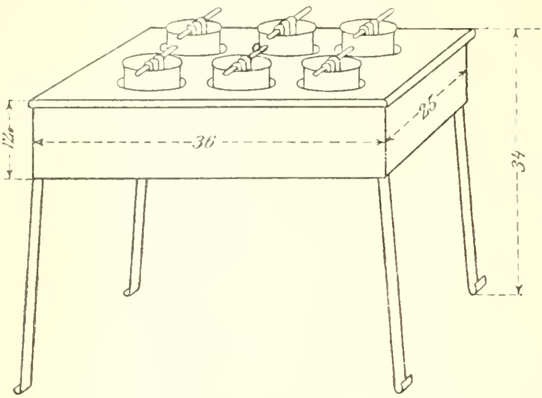


Fig. 49.

2. Das Färben bzw. das Beizen und alle anderen Operationen müssen sich möglichst genau den Verhältnissen anpassen, die im Großbetriebe in Betracht fallen.

(Dabei ist allerdings zu erwähnen, daß es nicht immer möglich ist, alle Bedingungen gleich zu halten; beim Laboratoriumsversuch wird oft ein schnelleres Aufwärmen eintreten, die Ware kommt meist mehr mit den Gefäßwänden in Berührung, die Verhältnisse bezüglich Luftzutritt sind andere usw. Ferner ist zu beachten, daß im Färbereibetrieb Bäder öfters längere Zeit benützt werden, indem man jeweilen vor dem Aufstellen einer neuen Partie Ware eine entsprechende Menge frischer Farbstofflösung zugibt. Dies kann namentlich dann zu Differenzen mit den Resultaten der Probefärberei führen, wenn Farbstoffmischungen vorliegen, deren einzelne Bestandteile ein ungleichartiges „Ziehen" veranlassen.)

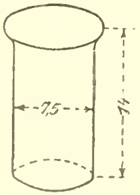


Fig. 50.

3. Die zu prüfende Ware ist in der Regel mit einem Muster von bekanntem Gehalt, dem sog. Typ, zu vergleichen, der jedesmal mit und neben der zu untersuchenden Ware ausgefärbt werden muß.

4. Damit das Bad möglichst ausziehe, und weil hellere Färbungen leichter zu beurteilen sind, muß die angewendete Farbstoffmenge im Verhältnis zur Faser nicht zu groß sein.

Für die Herstellung der Färbungen benutzt man folgendes Material:

Baumwolle, meist in Strangform, manchmal auch als Gewebeabschnitte (Lappen), selten in Gestalt loser Fasern. Sind Beizenfarbstoffe auszuprobieren, so empfehlen sich die schon oben erwähnten, mit verschiedenen Beizen bedruckten Kattune (sog. Alizarinlappen);

Wolle, am besten das sog. Zephyrgarn, manchmal auch Flanelllappen;

Seide in Strangform.

Hier und da wird sich auch die Notwendigkeit einstellen, auf gemischten Geweben, z. B. auf Halbseide, oder dann auf anderem Fasermaterial, wie Jute, Ramie usw., auszufärben.

Für jede Versuchsreihe werden vom gewählten Fasermaterial gleiche Mengen, z. B. 5 g, abgewogen, also gleich schwere Stränge oder Lappen usw. ausgewählt. Die letzteren werden durch Einschneiden kleiner Löcher an den Enden kenntlich gemacht; Stränge durch Bindfaden mit verschieden großer Zahl Knoten.

Andererseits wägt man von dem zu untersuchenden Farbstoff 0,1 bis 1 g ab, löst in heißem Wasser und verdünnt auf 100 ccm. Manchmal, aber selten, muß Alkohol zum Lösen angewandt werden.

Eine gleiche Lösung wird vom Typ und etwaigen anderen Vergleichsmustern hergestellt.

Je nach dem Zweck, den man erreichen will, kann die Weiterführung der Arbeit sich etwas abweichend gestalten.

Wird ausschließlich beabsichtigt, unter verschiedenen, zum Ankaufe offerierten Produkten das beste auszuwählen, so färbt man gleiche Gewichtsteile der Faser mit äquivalenten Werten der verschiedenen Muster, d. h. man wiegt im Verhältnis zum Preise ab;

z. B.	1 g	eines Produktes zu	9 M
	0,9 g	- - -	10 M

Diejenige Probe, die die besten Resultate liefert, entspricht natürl ch der billigsten Ware, was auch deren Preis sein mag.

Oder man gibt gleiche Volumina, z. B. 10 ccm, der mit dem zu untersuchenden Muster einerseits und dem Typ andererseits hergestellten Lösung ins Färbebad, in dem das bereits gleichmäßig benetzte Fasermaterial sich befindet, und färbt aus. Schon vor Beendigung der Operation erkennt man bei einiger Übung erheblichere Stärkedifferenzen. Sind solche vorhanden, so fügt man zu der schwächeren Probe noch so viel abgemessene Farbstofflösung zu, bis zum Schlusse beide Färbungen genau dieselbe Stärke zeigen.

Bei dieser Vergleichung muß man die be'den Stränge gleichzeitig aus dem Bade ziehen, da sonst der verschiedene Feuchtigkeitsgrad eine richtige Beurteilung erschwert. Die Stränge werden darauf in

Wasser gewaschen und getrocknet und, da häufig erst im trockenen Zustande feinere Unterschiede zutage treten, nochmals genau verglichen.

In der Regel, und namentlich wenn mehrere Farbstoffproben von voraussichtlich verschiedener Intensität gleichzeitig zu untersuchen sind, wird folgendes Verfahren am schnellsten zu sicheren Resultaten führen. Vom Typ werden mehrere Färbungen von verschiedener, aber genau bekannter Stärke hergestellt. Man gibt z. B. so viel von der Typ-Lösung zu drei abgewogenen Strängen, daß eine ein-, eine anderthalb- und eine zweiprozentige Färbung entsteht. Es wird im allgemeinen nicht schwer halten, von den Lösungen der zu prüfenden Produkte ein genau gemessenes Quantum von solchem Farbstoffgehalt in die Bäder zu bringen, daß die resultierenden Färbungen mit einer der drei Typ-Färbungen gleiche Stärke zeigen. Trifft dies nicht zu, so hat die Untersuchung wenigstens Annäherungswerte geliefert, ist aber noch nicht endgültig erledigt: die Probefärbungen werden ihrer Stärke nach zwischen der 1- und 1½-, der 1½- und 2 proz. Typ-Färbung oder jenseits dieser Grenzen liegen, d. h. sie werden schwächer als die 1 proz. oder stärker als die 2 proz. Typ-Färbung ausgefallen sein. Unter Berücksichtigung der gewonnenen Anhaltspunkte wird ein neuer Versuch vorbereitet. Es sei z. B. die Färbung eines der zu untersuchenden Farbstoffe stärker als die 1½ proz. und schwächer als die 2 proz. Typ-Färbung. Vom Typ werden abermals zwei Proben mit gleichen Intensitäten (1½- und 2 proz.) angesetzt; vom zu prüfenden Produkt stellt man eine oder zweckmäßig auch zwei Färbungen her, indem man im letzteren Falle das eine Mal etwas mehr, das andere Mal etwas weniger (gemessene) Farbstofflösung zugibt als beim ersten Versuch. Bei einiger Übung wird man die Verhältnisse so treffen, daß die Ergebnisse der zweiten Operation eine sichere Beurteilung ermöglichen. Wäre dies wider Erwarten nicht der Fall, so müßte eine dritte Probe unter Anlehnung an die letzten Resultate in Aussicht genommen werden.

Das richtige Einstellen zweier Färbungen erfordert ziemlich viel Übung, vor allem aber einen gut ausgeprägten Farbensinn. Mit Hilfe dieser Eigenschaften wird man bei manchen Farben noch eine Stärkedifferenz von 1 bis 2 % herausfinden. Auch wird man die Stärkedifferenzen soweit annähernd taxieren lernen, daß man bei einer zweiten Färbung das richtige Verhältnis sofort trifft. Die Fehlergrenzen sind übrigens je nach der Natur des Farbstoffes sehr verschieden. So ist z. B. die Bestimmung von rein gelben Farbstoffen die am wenigsten genaue. Außerdem ist man leicht großen Täuschungen ausgesetzt, wenn die Farbstoffe in Reinheit und Nuance voneinander abweichen.

Wenn die Beurteilung des Stärkeunterschiedes verschiedener Ausfärbungen Schwierigkeiten macht, wie z. B. bei Farbstoffen von reiner lebhafter Nuance (Chinolingelb, Benzopurpurin, Patentblau usw.), so empfiehlt G. R. Wahlmann (Färber-Ztg. 21, 233; 1910; Chem. Zentralbl. **1910**, II, 603) — anstatt, wie das häufig geschieht, die mit anderen, womöglich Komplementärfarben nuancierten Färbungen auf ihre Stärke abzumustern — die Verwendung von Augengläsern aus

farbigem Glas. Eine Reihe von 6 Gläsern in Grau, Blaugrün, Olivengrün, Blau, Rot und Gelb dürfte genügen. Bei Anwendung eines blaugrünen Glases lassen sich z. B. noch 2—3 % Unterschied in der Stärke von Chinolingelb gut erkennen.

Reinheit und feinere Unterschiede in der Nuance können nur durch Vergleichung von genau gleich starken Ausfärbungen sicher beurteilt werden, denn viele Farbstoffe ändern mit der Intensität der Färbung ihre Nuance derart, daß die Nichtbeachtung dieses Umstandes leicht zu groben Täuschungen führen kann. So sehen starke Färbungen mit gelben Farbstoffen rotstichiger aus als schwächere usw.

Die Betrachtung der Färbemuster behufs Beurteilung soll unter gleichen Beleuchtungsverhältnissen geschehen.

Recht schwierig sind in der Regel diejenigen Farbstoffe zu taxieren, die, wie der technische Ausdruck lautet, „nicht ganz ausziehen", bei deren Verwendung in der Färberei somit stets ein Teil im Bade verbleibt. Man greift dann zu folgenden Auskunftsmitteln. Nach Beendigung der Färbeoperation taucht man in jede Flotte einen Streifen weißen Filtrierpapiers oder einen weißen Baumwollappen ein, läßt den Überschuß abtropfen, trocknet und vergleicht die gefärbten Papier- und Stoffstücke.

Empfehlenswerter ist die Herstellung sogenannter „Nachzüge". Zu diesem Zwecke wird in den nur partiell erschöpften Färbebädern eine zweite Färbeoperation (wenn nötig eine dritte) mit gleichen Gewichtsteilen an frischem Fasermaterial unter denselben Bedingungen wie beim ersten Versuche ausgeführt. Diese zweiten (bzw. dritten), schwächeren Ausfärbungen (Nachzüge) werden unter sich verglichen.

Manchmal gibt ein bruchweises Färben wertvolle Aufschlüsse über die allfällige Anwesenheit mehrerer Farbstoffe, von fremden Substanzen oder Verunreinigungen. Man gibt ins Färbebad ein erstes Stück Stoff, welches das Bad nicht zu erschöpfen vermag, dann ein zweites usw. Stück, bis die Flotte vollständig ausgezogen ist. Ist der Farbstoff rein, so zeigen die verschiedenen Lappen gleiche Nuancen, wenn sie auch in der Intensität abweichen. (Ist nur vom geübten Auge zu beurteilen. S. oben.)

Über die mannigfachen Einzelheiten, die beim Färben des verschiedenartigen Fasermaterials mit den zahlreichen Gliedern der Teerfarbstoffreihe zu beobachten sind, ist hier nicht der Ort, eingehend zu berichten. Folgende Erörterungen werden als allgemeine Wegleitung für die befriedigende Durchführung der meisten Versuche genügen.

Ausfärbungen auf Seide. Für das Probefärben wird in der Regel abgekochte Seide, sog. „Cuite", verwendet, und zwar, da die meisten Farbstoffe diese Faser direkt färben, in ungebeiztem Zustande. Vor dem Einlegen ins Färbebad wird die Seide immer genetzt. Meist genügt ein Bad aus Wasser, das mit Essigsäure oder Schwefelsäure versetzt ist; manchmal benützt man „Bastseife"[1]) ($^1/_6$ bis $^1/_3$ des Vo-

---

[1]) Bastseife ist die beim Entschälen der Seide gewonnene Flüssigkeit und stellt eine Lösung von Sericin in Marseillerseifenlösung dar. Ein Zusatz zum

lumens vom anzuwendenden Wasser) und gießt in diesem Falle die abgemessene Bastseife zuerst ins Färbegefäß, erwärmt, setzt die nötige Menge Essigsäure oder Schwefelsäure zu („die Bastseife wird gebrochen“), füllt mit Wasser auf, gießt die Farbstofflösung hinein und stellt nach gutem Mischen die Seide auf. Nach mehrmaligem Umziehen wird der Strang wieder aufgelegt, das Bad kochend gemacht, die Seide wieder ins Bad gebracht und unter häufigem Umziehen fertig gefärbt. Darauf gibt man auf einem anderen Bad ein- oder zweimal reines Wasser, zieht behufs Auswaschens mehrmals um und „aviviert“ zum Schluß auf frischem Wasser, das mit Essigsäure oder Schwefelsäure ganz schwach angesäuert ist. Nach mehrmaligem Umziehen wird ausgerungen und getrocknet.

Die meisten Anilinfarben werden auf heißer Flotte gefärbt; die Temperatur wird nach und nach bis zum Siedepunkt gesteigert. Manche Farben, z. B. die Eosine, geben lebhaftere Nuancen, wenn sie nicht zu heiß ausgefärbt werden.

Gewisse Farbstoffe (Fuchsin, Methylviolett usw.) sind auch aus neutralem Bade zu färben.

Nur wenige Farbstoffe werden auf fetter Seife ausgefärbt. Für solche bereitet man das Bad durch Versetzen von heißem destillierten Wasser mit so viel Marseillerseife, daß ein leichter Schaum entsteht. Es wird dann heiß ausgefärbt, gut gewaschen und aviviert.

Für die Prüfung von Alizarin und anderen Beizenfarbstoffen muß die Seide entsprechend vorgebeizt werden.

Zum Beizen mit Tonerde bringt man die Faser z. B. auf ein Bad von abgestumpftem eisenfreien Alaun, zieht mehrmals um, läßt etwa 12 Stunden in der Beize liegen, ringt aus, zieht in kalter Wasserglaslösung von 1° Bé kurze Zeit um, windet aus und geht nach dem Auswaschen direkt ins Färbebad, das aus 1 Teil Bastseife und 5 Teilen Wasser besteht und mit Essigsäure gebrochen ist. Die Temperatur wird langsam zum Kochen getrieben und etwa 1—$1^1/_2$ Stunden auf dieser Höhe gehalten; dann folgt spülen, seifen und avivieren.

In ganz analoger Art kann mit Chromchlorid 20° Bé (B) oder mit Chrombeize GA III 20° Bé (H) verfahren werden.

Ausfärbungen auf Wolle. Es werden meistens Zephirgarnstränge oder Flanellappen in gut gereinigtem (entfettetem) Zustande benutzt. Das Material wird in lauwarmem Wasser angenetzt, aufgelegt und, nachdem die Farbstofflösung zugesetzt, ins Bad zurückgegeben. Unter fortwährendem Umziehen erhitzt man allmählich zum Kochen und unterhält diese Temperatur während $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde. Für manche Farbstoffe ist es vorteilhafter, die Operation bei etwas niedrigerer Temperatur auszuführen.

Farbstoffe, die aus neutralem Bade färben, können ohne Zusatz oder mit 10—20 % Glaubersalz gefärbt werden; für Säurefarbstoffe

---

Färbebad bewirkt nicht zu rasches Ziehen und egaleres Färben, zugleich wird die Seide mehr geschont und erhält höheren Glanz.

verwendet man ein saures Bad (5 % Schwefelsäure und 10—20 % Glaubersalz oder 10—15 % Weinsteinersatz [Natriumbisulfat]; oft ist eine Beigabe von Alaun oder Chlorzinn von Vorteil).

Liegen Beizenfarbstoffe vor, so wird die Wolle in der Regel mit Kaliumbichromat (3 %) und Weinstein (2½ %) oder Milchsäure (1—2 %) bzw. mit Fluorchrom (4 %) und Oxalsäure (1 %) während etwa 1½ Stunden angesotten, gewaschen, und auf das laue Färbebad gebracht. Unter Umziehen treibt man die Temperatur langsam zum Kochen und kocht etwa 1½ Stunden fort.

Für manche Farbstoffe ist ein Ansieden nicht notwendig; man gibt die Beize (Alaun, Kaliumbichromat, Fluorchrom usw. mit allfälligen Hilfssubstanzen) direkt ins Färbebad (Einbad-Verfahren).

Ausfärbungen auf Baumwolle. Die Baumwolle wird in der Regel in Strangform angewendet. Sie soll gut ausgekocht und gewaschen werden: für helle, lebhafte Farben ist gebleichtes Material erforderlich.

Substantive Farbstoffe (Benzidinfarben, Salzfarben) werden unter Zusatz von 20—50 % Kochsalz oder Glaubersalz, von Pottasche (5 %), Schmierseife (5 %), Kernseife (3 %), Soda, phosphorsaurem Natron, Wasserglas oder Gemischen dieser Substanzen ausgefärbt.

Man geht bei 50—60° ins Färbebad ein, erwärmt im Laufe von ½—1 Stunde unter Umziehen zum Kochen, ringt aus und trocknet. Manchmal wird vor dem Trocknen gewaschen, oft die Ware geseift und in anderen Fällen mit Lösungen von Kupfervitriol oder Kaliumbichromat nachbehandelt.

Schwefelfarbstoffe werden aus einem heißen alkalischen Bade (Schwefelnatrium, Natronlauge, mit Kochsalz, Soda usw.) gefärbt.

Für basische Farbstoffe wird die Baumwolle mit Tannin gebeizt. Die Stränge werden zu diesem Zwecke in einer Lösung von 2—5 % Tannin bei etwa 50—70° kurze Zeit umgezogen, ca. 6 Stunden (am besten über Nacht) in der Beize liegen gelassen, wieder umgezogen und darauf in einem lauen Brechweinsteinbad (2—3 %) während 15 Minuten hantiert.

Die gut gewaschene Ware wird auf lauwarmem Bade ausgefärbt. Dauer ½—¾ Stunden.

Beizen mit Tonerde. Die Baumwolle wird in einer Lösung von basisch schwefelsaurer Tonerde umgezogen, etwa 5 Stunden ins Bad eingelegt, nach dem Ausringen 20 Minuten durch eine laue Lösung von Soda oder Wasserglas oder phosphorsaurem Natron genommen, ausgewaschen und auf dem lauen, allmählich auf 90—95° erwärmten Färbebade (während 1—1½ Stunden) ausgefärbt. Nach vollständigem Spülen gibt man oft eine Avivage (z. B. Seifenbad).

Beizen mit Chrom. Die Stränge werden 4 Stunden in Chlorchrom von 20° Bé eingelegt, ausgerungen, gespült und gefärbt. Für dunkle Färbungen wird die Operation wiederholt.

Oder man benutzt die Beize GA I der Höchster Farbwerke, legt die Ware 12 Stunden hinein und bringt nach dem Abwinden in eine

Lösung von 30 g Sodasalz in 1 L. Wasser bei 60° C während einer halben Stunde, spült und färbt aus.

Die wahren Beizenfarbstoffe, wie Alizarin usw., sind meistens schwerlöslich und werden nur im Färbebade suspendiert. Sie müssen stets in ganz neutralem oder schwach essigsaurem Bade gefärbt werden, die Alkalität des angewandten Wassers ist deshalb vorher stets mittels Essigsäure zu korrigieren. (Für ihre Ausfärbung benutzt man sehr oft die bereits mehrfach erwähnten streifenförmig mit verschiedenen Beizen bedruckten Kattune [Alizarinlappen]. Die Ausfärbung selbst ist durch anhaltendes Kochen zu bewerkstelligen.)

Druck-Versuche

werden stets den im großen befolgten Verfahren nachgebildet. Der Raum gestattet es nicht, auf die Details näher einzugehen; es kann daher nur das Prinzip wiedergegeben werden.

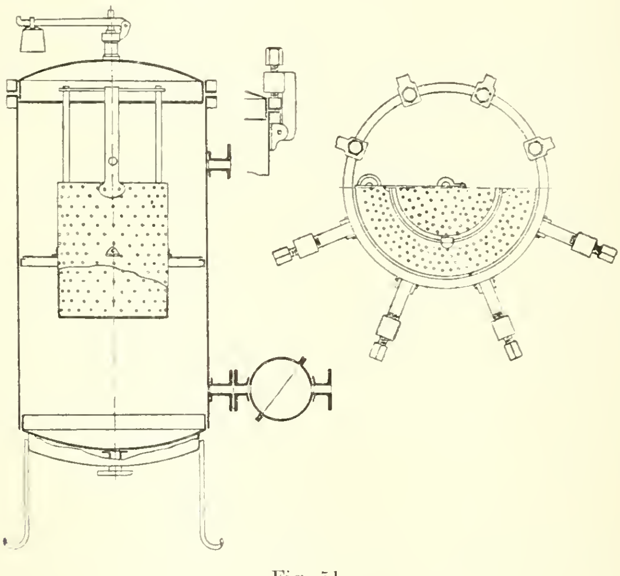


Fig. 51.

In der Kattundruckerei werden meist Farbstoffe verwendet, die entweder mit Tannin oder mit Metalloxyden unlösliche Lacke bilden. Es sind dies die basischen Farbstoffe und die eigentlichen Beizenfarbstoffe (Alizarin, Oxazine usw.).

Erstere werden unter Zusatz von verdünnter Essigsäure und Tannin oder von Tanninweinsäure (d. h. eine Lösung von 50 Teilen Tannin und 5 Teilen Weinsäure in 50 Teilen Wasser) mit einem Verdickungsmittel angerührt, bei letzteren wird an Stelle des Tannins Tonerde-, Chrom- oder Eisenacetat (oder auch Tonerderhodanat) zugesetzt.

Man druckt auf, trocknet und dämpft. Wo die Muster nicht mit den Stücken behandelt werden können, benutzt man kleine stehende oder liegende Kupfer- oder Eisenblechkessel (siehe Fig. 51 und 52) als Dämpfapparate. Durch das Dämpfen wird hauptsächlich die zugesetzte, aber auch die in den Metallacetaten enthaltene Essigsäure verjagt. Dabei geht der Farbstoff mit dem Tannin oder mit dem zurückbleibenden Metalloxyd die Lackbildung ein und wird dadurch auf der Faser fixiert. Nach dem Dämpfen wird gewaschen und bei ca. 50° geseift.

Die mit Tannin hergestellten Muster erhalten vor dem Waschen ein Brechweinsteinbad bei 60° C (5 bis 10 g Brechweinstein in 1 L. Wasser).

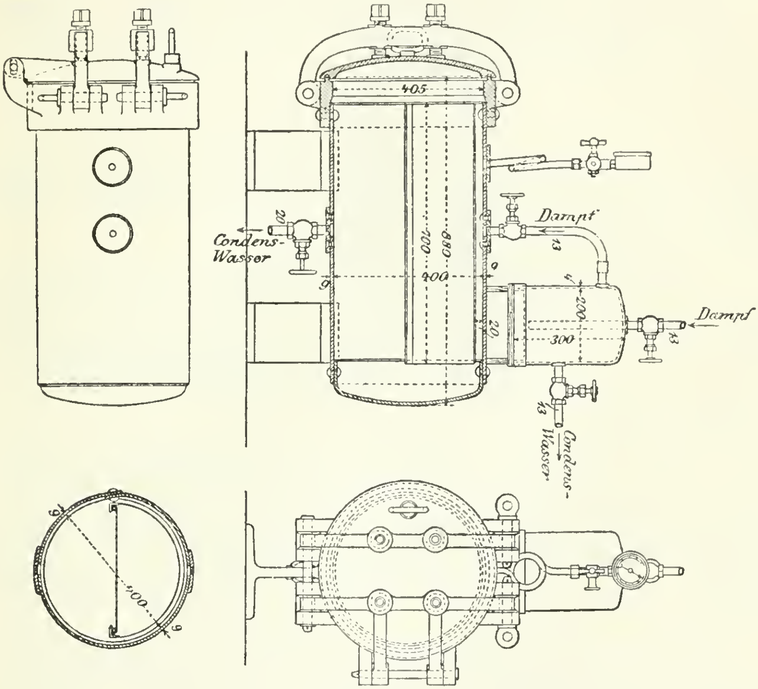


Fig. 52.

Wie bei den Ausfärbungen, so wird auch in der Probedruckerei der Typ zur Untersuchung mitgenommen; die erhaltenen Druckmuster werden miteinander verglichen. Während Nuance und Reinheit meist mit hinlänglicher Schärfe zu beurteilen sind, gelingt es nur dem gut Geübten — brauchbare Einrichtungen vorausgesetzt — auch die Stärkeverhältnisse in der erforderlichen Genauigkeit zu ermitteln. Bieten die Resultate nicht hinreichende Garantie für Zuverlässigkeit, so wird man die letztere Frage besser auf dem Färbewege zu entscheiden suchen.

Für Wolldruck-Versuche verwendet man Flanell in gut gereinigtem Zustande. Vor dem Druck wird die Ware „gechlort", d. h. man zieht sie durch ein verdünntes Chlorkalk- oder Chlornatronbad, passiert darauf durch verdünnte Säure, spült gut, trocknet und druckt.

In manchen Fällen präpariert man die Wolle mit einer Lösung von zinnsaurem Natron und nachfolgendem Säurebad oder mit Aluminiumacetat.

Die Druckfarben bestehen aus der verdickten Farbstofflösung und etwas Essigsäure oder Weinsäure oder Oxalsäure. Für eigentliche Beizenfarbstoffe (z. B. Alizarin) muß natürlich noch die entsprechende Metallbeize zugegeben werden.

Die Fixation geschieht durch Dämpfen, aber meist ohne Druck.

Seide wird direkt mit der verdickten Farbstofflösung, die etwas freie Säure enthält, bedruckt.

Echtheitsproben [1]).

Außer der Farbstärke ist häufig die Widerstandsfähigkeit der Farbstoffe in Form ihrer Färbungen gegen die Wirkung von Wasser, Alkalien Säuren, des Sonnenlichts usw. zu prüfen.

Es kann dies in folgender Art geschehen.

1. Wasserechtheit. Zu dieser und den folgenden Proben wird am besten Garn (oder loses Fasermaterial) verwendet, dieses mit ungefärbtem Garn zu einem Zopf verflochten und in diesem Zustand während einiger Zeit, z. B. über Nacht, in Wasser eingelegt. Letzteres soll sich nicht färben. und das in den Zopf eingezogene ungefärbte Garn soll weiß bleiben.

2. Seifen- bzw. Waschechtheit [2]). Ein nach voriger Angabe bereiteter Zopf wird etwa $\frac{1}{4}$ Stunde in einem Seifenbade ($\frac{1}{2}$—1 proz. Lösung von Marseillerseife) bei 50—60° umgezogen. Erträgt der Farbstoff diese Behandlung gut, so wiederholt man den Versuch in kochendem Seifenbade. Farbstoffe, die für die Kattundruckerei bestimmt sind, müssen ein längeres Seifen bei etwa 60° ertragen, ohne merklich abzunehmen.

Ist unversponnene Baumwolle zu prüfen, die für die Herstellung von halbwollenen Geweben bestimmt ist, so wird sie mittels Handkratzen mit weißer Wolle vermischt und darauf in eine 50° warme Lösung von etwa $\frac{1}{2}$ % Schmierseife während $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{2}$ Stunde eingelegt. Darauf wird gut gewaschen und die Beschaffenheit der Wollfaser, der Baumwollfaser, der Seifenlösung und des Waschwassers geprüft.

---

[1]) Vergl. auch H. Lange: „Leitende Gesichtspunkte bei Prüfung auf Echtheit usw." (Färber-Ztg. 14, 269); ferner G. v. Georgievics: „Wie sollen Farbstoffe auf ihre Echtheit geprüft werden?" (Zeitschr. f. F. u. Textil-Chem. **1902**, 656); Dr. P. Krais: „Die moderne Echtheitsbewegung in der Teerfarbenfabrikation, (Zeitschr. f. angew. Chem. **1909**, 1880).

[2]) S. a. Eppendahl: „Hauswäsche und Waschechtheitsprüfung." (Färber-Z. **1910**, 317).

3. Die Walkechtheit ist namentlich für die Farbstoffe von Wichtigkeit, die zum Färben der für die Tuchfabrikation bestimmten losen Wolle benutzt werden. Sie ist eine Eigenschaft, die fast nur den wahren Beizenfarbstoffen eigen ist.

Die Prozedur der Walke besteht in einem Reiben und Kneten der Wolle mit Seifenlösung (und häufig noch andern Stoffen), durch die eine gewisse Verfilzung der Wollfaser bewirkt werden soll.

Dabei darf erstens der Farbstoff nicht erheblich von der Faser abgehen, andererseits darf aber neben den gefärbten Fäden befindliche weiße Wolle nicht angefärbt werden.

Für die Walkprobe wird die Färbung am besten auf loser Wolle ausgeführt. Man verflicht diese nach dem Färben mit weißer Wolle und knetet einige Zeit mit Seifenlösung kräftig durch. (½—1 % Schmierseife mit oder ohne Zusatz von Soda, Walkererde u. dgl.) Dabei darf vorerst der entstehende Seifenschaum nicht merklich gefärbt werden. Man wäscht alsdann mit Wasser gut aus und legt die Probe auf angefeuchtetes Filtrierpapier, wo man sie möglichst langsam trocknen läßt. Die weiße Wolle darf nicht oder doch nur sehr wenig angefärbt werden. Man bezeichnet ein solches Anfärben in Weiß als das „Abbluten" des Farbstoffes. Zu bemerken ist, daß sich diese Erscheinung meistens erst dann zeigt, wenn die Seife völlig ausgewaschen wurde. Die Eigenschaft, nicht abzubluten, kommt hauptsächlich den Farbstoffen zu, die auf metallische Beizen färben, und ist auch dann meistens nur dem Chromlack eigen.

Es ist wohl zu beachten, daß die Fabrikwalke in der Regel intensiver wirkt als wie die im kleinen durchgeführten Versuche; in wichtigen Fällen wird man deshalb gut tun, das Probestück mit einer Partie Ware einem entsprechenden Walkprozeß im Fabrikbetriebe zu unterwerfen.

4. Alkaliechtheit. Der Baumwollstrang wird mit ungefärbter Baumwolle zu einem Zopf verflochten und während ½—1 Stunde in ein laues Sodabad (1—3 proz.) eingelegt. Oft schon in feuchtem Zustande, manchmal erst nach dem Waschen und Trocknen, werden eingetretene Veränderungen bemerkbar.

Wolle wird in Ammoniak von verschiedener Konzentration eingelegt und ebensowohl in feuchtem Zustande als nach dem Trocknen genau beobachtet.

Oder man tränkt mit einer 5 proz. Sodalösung und prüft nach dem Eintrocknen.

5. Bleichechtheit. Wolle und Seide werden während einigen Stunden in die Schwefelkammer eingehängt oder für einen Tag in verdünnte wäßrige schweflige Säure gelegt, in beiden Fällen gewaschen und getrocknet.

Unter Umständen ist es auch notwendig, die Wirkung einer verdünnten Wasserstoffsuperoxydlösung kennen zu lernen.

Baumwolle wird in eine Chlorkalklösung von ¼—½° Bé eingelegt, nach ½—1 Stunde gewaschen, durch ein ganz verdünntes Schwefel-

säurebad (1,005 spez. Gewicht) gezogen, vollständig gespült und getrocknet.

6. Auf Reibechtheit prüft man durch starkes Reiben des gefärbten Musters auf weißem Baumwollstoff oder rauhem weißen Papier; die Intensität der Färbung der Reibfläche erlaubt namentlich dann ein Urteil, wenn ein Farbstoff von bekannter Reibechtheit zur vergleichenden Untersuchung beigezogen wurde.

7. Eine maßgebende Beurteilung der Schweißechtheit kann nur durch Vornahme größerer Versuche, die den praktischen Verhältnissen angepaßt sind (Tragen von Unterkleidern, die aus dem zu prüfenden Material angefertigt sind, usw.), erreicht werden.

Wo dies nicht angeht, behilft man sich etwa mit folgender Probe. Das Muster wird mit verdünnter Essigsäure (ca. 0,5 proz.) eingerieben, getrocknet und die gleiche Manipulation wiederholt. Erleidet hierbei die Färbung eine Veränderung, so ist sie sicher nicht schweißecht.

Von der Ansicht ausgehend, daß im menschlichen Schweiß erstens Ammoniakbildung auftritt, und daß außerdem neutrale Fette darin vorkommen, empfiehlt E. Davidis, zur Prüfung auf Schweißechtheit (Färber-Ztg. 1904, 373) für wollfarbige Ware die Essigsäureprüfungsmethode aufzugeben und durch eine alkalische zu ersetzen, die in der Behandlung mit einer Ammoniakseifenlösung besteht. Letztere enthält

5 g Marseillerseife
3 ccm Ammoniak
1 L. H_2O

und wird bei 50° C angewandt. Die zu prüfende Ware bleibt 10 Minuten in dieser Lösung liegen unter häufigerem Ausquetschen. Vielfach kann man schon aus der mehr oder weniger angefärbten Flüssigkeit auf den Grad der Schweißempfindlichkeit der verwendeten Produkte schließen. Die gut ausgequetschten, aber nicht gespülten Proben legt man dann in ein Stück Baumwollnessel und bügelt trocken. Man sieht alsdann einmal in dem Ausbluten des gefärbten Stoffes auf dem Nessel und in dem Anfärben der vorher weißen Effekte den Grad der Schweißechtheit, den der Farbstoff besitzt.

Eine sehr gute, aber noch viel schärfere Probe kann folgendermaßen ausgeführt werden. Der gut ausgequetschte Stoff wird zusammen mit einem weißen Baumwollappen fest um einen Glasstab gewickelt. Diese festen Wickel läßt man bei 50° trocknen. Zufolge des langsamen Antrocknens findet der Farbstoff viel mehr Zeit, in das anliegende Gewebe bzw. die weißen Effekte überzulaufen, als durch das rasche Trockenbügeln.

8. Auf Bügelechtheit wird durch heißes Bügeln geprüft. Die Färbung soll sich hierbei nicht verändern oder dann nach kurzer Zeit beim Liegen an der Luft wieder in der ursprünglichen Beschaffenheit erscheinen.

9. Dekatierechtheit. Eine Probe wird der Wirkung von gespanntem Dampf bei etwa 110° ausgesetzt; oder man dämpft sie, wo die Möglichkeit gegeben, mit einem im großen zu behandelnden Stück.

10. Lichtechtheit (Wetterechtheit) [1]). Unter Lichtechtheit versteht der Praktiker in der Regel nicht nur die Beständigkeit gegen Licht und Luft, sondern auch gegen die Wirkung von Wärme, Feuchtigkeit, Staub und der darin etwa vorhandenen sauren und alkalischen Bestandteile. Deshalb empfiehlt es sich, die Proben nicht ausschließlich „hinter Glas und Rahmen" vorzunehmen.

Die zu prüfenden Muster (Stränge oder Stofflappen) werden (zweckmäßig neben Proben von bekanntem Echtheitsgrad) auf einem glatt gehobelten, sauberen Brett oder auf einem Pappdeckel nebeneinander befestigt, etwa zur Hälfte mit einem Stück Papier oder Karton bedeckt und in diesem Zustande im Freien der Wirkung des Lichtes, der Luft usw. ausgesetzt. Die Expositionszeit und die Witterungsverhältnisse (ob und vieviel Sonnenschein oder Regen) werden notiert und von Zeit zu Zeit die Muster behufs Ermittlung allfällig eingetretener Veränderungen genau besichtigt.

Um zuverlässige Resultate zu erzielen, ist zu berücksichtigen, daß die Echtheit gegen das Licht abhängig ist von der Intensität des Farbstoffes; schwache Färbungen sind weniger widerstandsfähig als starke; man darf deshalb stets nur Muster von gleicher Farbstärke exponieren. Ferner müssen komparative Färbungen gleichzeitig nebeneinander und nicht hintereinander angestellt werden, denn nach Untersuchungen von Bunsen und Roscoe zeigen sich Schwankungen in der chemischen Wirkung des Tageslichtes nicht nur innerhalb des Tages, sondern auch innerhalb des Jahres. Im Winter braucht eine Färbung oft drei- und viermal so lange Zeit, um ebenso weit zu verblassen, wie im Sommer. Im weiteren ist es nicht angängig, die auf einem Fasernmaterial gemachten Erfahrungen auf andere Fasern zu übertragen. In der Regel sind die mit ein und demselben Farbstoff hergestellten Färbungen am unechtesten auf Papier, dann folgt Baumwolle, am besten halten sie auf Wolle [2]) und Seide. Auch da gibt es übrigens Ausnahmen [3]).

Die Ansprüche an Lichtechtheit sind bei den verschiedenen Farbstoffen durchaus verschieden, man wird daher Vergleichsmuster aussuchen, die dem Zweck des zu untersuchenden Farbstoffes entsprechen.

---

[1]) Siehe auch: Dr. Aldo Bolis, „Über die Lichtechtheit der Farbstoffe" (L'Industria Tessile e Tintoria **1908**, 7; Zeitschr. f. angew. Chem. **22**, 320; 1909). Paul Dosne, „Etude sur la détermination de la solidité des couleurs à la lumière" (Rev. génér. des Mat. Col. **1910**, 193). Die Lichtwirkung wird mittels des von Besson und Thurneyssen verbesserten Berlanischen Aktinometers gemessen; Vorschlag zu einer einheitlichen Prüfungsmethode für die Lichtechtheit von Farbstoffen. (Dr. K. Gebhard, Färber-Z. **1911**. 6; 26.)

[2]) Eine Erklärung der Tatsache, daß die meisten Färbungen auf Wolle haltbarer sind als auf Baumwolle, sucht K. Gebhard (Zeitschr. f. angew. Chem. **23**, 823; 1910) zu geben.

[3]) Kischelt, Zeitschr. f. angew. Chem. **10**, 100; 1897. Siehe auch Chem News **74**, 205, 218; 1896; Lehne, Färber-Ztg. **1897**, 138.

Als Wertmesser für die Lichtechtheit benutzen A. Scheurer und A. Brylinski (Bull. de Mulhouse 1898, 119, 273; 1899, 93) Küpenfärbungen auf Baumwolle von drei Intensitäten. Deren Abschwächung im Sonnenlicht wird mit der gleichzeitig eintretenden Veränderung der zu prüfenden Probe verglichen. Vom Küpenblau werden drei Abstufungen im Vorrat gefärbt:

1. Typ:	ein Dunkelblau	mit 4 Zügen,	enthalt.	1,2 g Indigotin pro qm [1])
2. -	- Mittelblau	- 2 -	-	0,52 g - - -
3. -	- Hellblau	- 1 Zug,	-	0,25 g - - -

Der zu untersuchende Farbstoff wird ebenfalls in drei Stärken, einer dunkleren, mittleren und helleren Färbung, aufgesetzt. Die Belichtung geschieht hinter Glas, unter Anwendung des Marchandschen Apparates und dauert zunächst so lange, bis Typ 3 (hellindigoblau) die Hälfte seiner Stärke eingebüßt hat. Nimmt das Auge an der schwächsten Färbung der zu untersuchenden Probe noch keine Veränderung wahr, so wird die Belichtung fortgesetzt, bis Typ 2 (mittelindigoblau) um die Hälfte abgeblaßt ist usw.

Als sehr echt wird diejenige Farbe bezeichnet, die größere Widerstandsfähigkeit zeigt als Typ 1 (dunkelindigoblau); als lichtecht diejenige, die sich dem Sonnenlicht gegenüber verhält wie Typ 1 (dunkelindigoblau), halbecht, wenn ein Verhalten wie Typ 2, wenig echt, wenn wie Typ 3, und unecht, wenn die Widerstandsfähigkeit geringer ist als Typ 3.

Es wurden ferner die Beziehungen zwischen diesen verschiedenen Echtheitsgruppen und der durch die Belichtung von einem Quadratmeter „mittelindigoblau" (Typ 2) zerstörten Indigomenge festgestellt. Das bis zur halben Stärke abgeblaßte Muster ergab einen Verlust entsprechend 0,25 g Indigotin auf einen Quadratmeter Stofffläche. (Die quantitative Bestimmung wurde durch Extraktion des Indigotins mit Eisessig nach der Brylinskischen Methode (s. unten) ausgeführt.)

Endlich wurde ermittelt, daß 0,1 g zerstörtes Indigotin (auf 1 qm) entspricht = 312 ccm bis 318 ccm CO_2 (auf 0^0 und 760 mm reduziert), die durch Belichtung im Marchandschen Apparat auf 1 qcm sich entwickelt (und durch die Wirkung des Lichtes auf Ferrioxalat entstanden ist).

Besäßen diese letzten Resultate mehr als relativen Wert, so wäre es möglich, den Wert der Lichtwirkung auszudrücken in Gewichtsteilen des auf 1 qm zerstörten Indigos oder in der Anzahl Kubikzentimeter CO_2, die auf 1 qcm durch Belichtung entwickelt werden [2]).

E. Bechtel (Rev. Mat. Col. 1909 (147), 73; Zeitschr. f. angew. Chem. 22, 1038; 1909; Fischer, Jahresber. 1909, II, 505) empfiehlt die Anwendung der Eisencyanverbindungen für die Bestimmung der Lichtechtheit der Farbstoffe. Gelbes und rotes Blutlaugensalz werden durch Sonnenlicht unter Ausscheidung von Ferrihydrat zersetzt. Diese Zersetzung geht in arithmetischer Progression vor sich, und das ausgeschiedene

[1]) Auf 75 P. 26 Fäden per Quadratmeter (Elsaß).

[2]) S. a. P. Krais: Vorschlag zu einer maßstäblichen Bemessung der Lichtwirkung auf Farbstoffe nach „Bleichstunden". (Chem.-Ztg. 35, 645; 1911.)

Hydrat läßt sich direkt zur quantitativen Bestimmung der einwirkenden Sonnenlichtmenge benutzen. Auf diese Weise kann man Lichtmengen zahlenmäßig ausdrücken. Zur Ausführung des Versuches werden die gefärbten oder bedruckten Probestreifen neben der Flasche, die eine Ferrocyankaliumlösung enthält, der Belichtung ausgesetzt; sobald ein Verblassen der Färbung zu bemerken ist, werden Stoff und Lösung ins Dunkle gebracht. Das ausgeschiedene Eisenoxydhydrat wird bestimmt und gibt ein direktes Maß für den Grad der Lichtechtheit der untersuchten Farbe.

Im Auftrage der Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. hat M. Kitschelt (Monatsschr. f. Textil-Ind. **19**, 21 u. 100) eine vergleichende Belichtung sämtlicher wichtigen Wollfarbstoffe unternommen unter Zugrundelegung eines neuen Einheitsmaßes zur Bestimmung der Bleichkraft des Lichtes. Es besteht in der Messung der Zeit, in der eine zweiprozentige Ausfärbung von Thiazolgelb auf Baumwolle verblaßt. Thiazolgelb eignet sich dafür vor anderen Farbstoffen, weil es gleichmäßig bis zu weiß verbleicht und den richtigen Grad von Lichtempfindlichkeit hat.

H. Walther (Färber-Ztg. **17**, 65; Chem. Zentralbl. **1906**, I, 1120) untersuchte das Verhalten zahlreicher Farbstoffe gegenüber den ultravioletten Strahlen mit der Heräusschen Quarzlampe. Schon innerhalb weniger Stunden tritt ein Verschießen der Färbungen ein, allein dieses erfolgt keineswegs im gleichen Sinne wie unter der Einwirkung des Sonnenlichtes. Ähnlich, nur schwächer wie die Quarzlampe, wirkt die Ultraviolett-Quecksilberlampe von Schott (Uviollampe). Die bleichende Wirkung des Sonnenlichtes beruht also nicht auf dem Vorhandensein der ultravioletten Strahlen allein; es ist daher vor der Verwendung des ultravioletten Lichtes zur Prüfung auf Lichtechtheit zu warnen.

Kolorimetrie. Wie bereits an anderer Stelle angedeutet, sind diejenigen Untersuchungsmethoden, nach denen die Farbstärke durch Vergleichung der Intensität der Farbstofflösungen bestimmt wird, für den Praktiker in der Regel nicht anwendbar. In besonderen Fällen, z. B. für vorläufige orientierende Versuche, kann sich trotzdem die Benutzung eines Kolorimeters rechtfertigen, weshalb hier einige brauchbare Instrumente aufgeführt werden sollen.

Das Prinzip der Apparate, die in verschiedenen Konstruktionen vorliegen, ist durchweg dasselbe. Eine Lösung von bekanntem Gehalte dient als Normallösung, und auf diese wird die Lösung des fraglichen Farbstoffes zurückgeführt. Die Bestimmung der Intensität geschieht entweder durch Versetzen eines gemessenen Volumens der zu untersuchenden Lösung mit Wasser bzw. Weingeist, bis die Farbstärke der Normallösung erreicht ist, oder es wird die Mächtigkeit der Schicht, durch die man hindurchsieht, so lange verändert, bis gleiche Intensität mit der Normallösung erreicht ist. Die Mengen Farbstoff, die in zwei verschiedenen Lösungen von gleicher Intensität vorhanden sind, verhalten sich wie die Volumina dieser Lösungen.

Die Farbstofflösungen müssen in starker Verdünnung zur Untersuchung gelangen, damit auch geringere Unterschiede erkannt werden können. Zur Vornahme der Versuche bedient man sich zweier, mit Quetsch- oder Glashahn versehener Büretten von gleichem Durchmesser und gleicher Einteilung. Von den beiden Lösungen (die eine den Typ, die andere den zu prüfenden Farbstoff enthaltend) gibt man zunächst gleiche Volumina, z. B. je 50 ccm, in die Büretten und placiert sich nun so, daß man von oben nach unten durch die beiden Flüssigkeitssäulen hindurchsehen kann. Von der dunkler gefärbten läßt man vorsichtig soviel abfließen, bis beide genau gleich stark aussehen. Man liest jetzt die Höhe der beiden in den Büretten vorhandenen Flüssigkeitssäulen ab; ihre Farbstärke steht im umgekehrten Verhältnis zu den gefundenen Zahlen.

Ganz analog gestaltet sich die Untersuchung mit dem Kolorimeter von Houton-Labillardière und von Salleron.

Von etwas anderer Art sind die Kolorimeter von Collardeau, von Mills, das Komplementärkolorimeter von A. Müller und Lovibonds Tintometer (Journ. Soc. Dyers and Col. 1887, 186). Letzteres dient zum Messen und Aufzeichnen von Färbungen und ist namentlich bestimmt zur Einstellung von Farben auf bestimmten Farbton und bestimmte Tiefen.

Über andere Kolorimeter vgl. Bd. I, S. 463; Bd. III, S. 507; ferner: Kolorimeter von Otto Bismer (Österr. Chem.-Ztg. (2), 8, 277; Chem. Zentralbl. 1905, II, 531). — O. Schreiner (Journ. Americ. Chem. Soc. 27, 1192; Chem. Zentralbl. 1905, II, 1380). — George Steiger (Journ. Americ. Chem. Soc. 30, 215; Chem. Zentralbl. 1908, I, 1323). — F. H. Eijdam jgr. (Färber-Ztg. 2, 21; 1909; Zeitschr. f. angew. Chem. 22, 414; 1909). — Dr. Hugo Krüß und Dr. Paul Krüß, Kolorimetrie und Quantitative Spektralanalyse usw. II. Auflage. Verlag von Leopold Voß, 1909.

Zusammenstellung der wichtigeren Handelsfarbstoffe[1]).

I. Nitrokörper.

Pikrinsäure (Trinitrophenol) $C_6H_2(NO_2)_3 . OH$.

Die Pikrinsäure wird durch Behandeln von Phenolsulfonsäure mit starker Salpetersäure dargestellt. Sie bildet in reinem Zustande blaßgelbe, in kaltem Wasser ziemlich schwierig, in heißem Wasser, Alkohol

[1]) Die Einteilung geschieht grundsätzlich nach dem Vorschlage von R. Nietzki (siehe „Chemie der Organischen Farbstoffe". V. Aufl. Verlag von Julius Springer, Berlin 1906).

Eine vollständige und gleichmäßige Behandlung der zahlreichen Repräsentanten läßt sich aus verschiedenen Gründen nicht durchführen.

Wo Firmen angegeben sind, geschieht es durch eingeklammerte Buchstaben, die folgende Bedeutung haben:

und Äther leicht lösliche Krystalle. Schmelzpunkt 122,5°. Die Pikrinsäure löst sich nach Marchand

bei	5°	in	166	Tl. Wasser
-	15°	-	86	- -
-	26°	-	73	- -
-	73°	-	26	- -

Die Säure wie die Salze zeichnen sich durch einen intensiv bitteren Geschmack aus. Pikrinsäure färbt Wolle und Seide grünstichig gelb. Sie hat früher in der Färberei ausgedehnte Anwendung, namentlich zum Nuancieren von Grün und Rot sowie zur Erzeugung von Mischfarben gefunden.

Quantitative Bestimmung der Pikrinsäure (s. a. Bd. III, S. 135).

E. Feder (Z. f. Unters. d. Nahrungs-Genußmittel **1906**, 216; Chem. Zeitg. **30**. R. 413; 1906) macht folgende Angaben: Pikrinsäure kann durch Titration mit $^1/_{10}$ N.-KOH unter Verwendung von Phenolphtalein als Indikator bestimmt werden. Noch besser ist es, die Pikrinsäure auf eine Lösung von Kaliumjodid und -jodat einwirken zu lassen und das frei gewordene Jod mit Natriumthiosulfat zu titrieren. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Thiosulfat bzw. $^1/_{10}$ N.-KOH entspricht 22,9 mg Pikrinsäure. Handelt es sich um die Bestimmung der Säure in Salzlösungen, so säuert man diese mit Salzsäure an, schüttelt mit Benzol aus, verdunstet die Benzollösung und nimmt den Rückstand mit Wasser auf.

Nach M. Busch und G. Blume (Zeitschr. f. angew. Chemie **21**, 354; 1908; Chem. Zentralbl. **1908**, I, 988) ist wegen der Schwerlöslichkeit,

---

A = Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin.
B = Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.
BF = Basler Chemische Fabrik, Basel. (Jetzt mit d. Gesellschaft für chem. Ind. verschmolzen.)
Br = Brooke, Simpson & Spiller in Hackney Work, London.
By = Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.
C = Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M.
Cl = The Clayton Aniline Co. in Clayton bei Manchester.
CJ = Karl Jäger, Düsseldorf.
D = Farbwerke, vorm. L. Durand & Huguenin & Co., Basel.
Dl = Dahl & Co., Barmen (Wülfing, Dahl & Co., A.-G., Barmen).
G = Anilin- und Extraktfabriken, vorm. Joh. Rud. Geigy, A.-G., Basel.
H = Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.
I = Gesellschaft für chemische Industrie, Basel.
K = Kalle & Co., Biebrich a. Rh.
L = Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co., Mühlheim a. M.
Lev = Levinstein, Blackley bei Manchester.
LD = Lepetit, Dollfus & Gansser in Garesio.
NF = Niederländische Farben- und Chemikalienfabrik, Delft.
O = K. Oehler, Anilin- und Anilinfarbenfabrik, Offenbach a. M. (Chemische Fabrik Griesheim-Elektron).
P = Société anonyme des Matières colorantes et Produits chimiques de St. Denis.
PS = Ferdinand Petersen & Co., Schweizerhall, Basel.
R = Read Holliday & Sons, Huddersfield.
S = Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel.
t.M. = Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter-Mer in Uerdringen a. Rh.

des guten Krystallisationsvermögens und der großen Beständigkeit das Nitronpikrat, $C_{20}H_{16}N_4 . C_6H_3O_7N_3$, für die quantitative Bestimmung geeignet; selbst in einer Pikrinsäurelösung von 1 : 250 000 erfolgt noch Fällung.

F. Utz führt (Zeitschr. f. analyt. Chem. **47**, 140; 1908; Chem. Zentralbl. **1908**, I, 1093) durch Kochen mit Natronlauge bei Gegenwart von H_2O_2 den N der Pikrinsäure in Nitrat über und bestimmt letzteres mit Nitron nach Busch; dabei geht das durch die Natronlauge allein freigemachte Ammoniak durch das H_2O_2 in Nitrit und sodann in Nitrat über.

Frank Sturdy Sinnatt (Proc. Chem. Soc. **21**, 297, 1905; Chem. Zentralbl. **1906**, I, 402) empfiehlt die Methode von Knecht und Hibbert zur Bestimmung von Pikrinsäure mit Titanchlorür (s. S. 719) auch für Pikrate und für Pikrinsäureadditionsprodukte (z. B. Naphtalinpikrat, Pyridin- und Strychninpikrat). Die Reduktion von Pikrinsäure und ihren Homologen wird vollständig, wenn man sie mit einem großen Überschuß an Titanchlorid 5 Minuten lang im Kohlensäurestrom kocht (E. Knecht und E. Hibbert, Ber. **40**, 3819; 1907).

Martiusgelb (Naphtylamingelb, Manchestergelb, Jaune d'or, Safrangelb). Ist das Natrium- oder Kalium-, seltener das Calciumsalz des Dinitro-α-Naphtols und wird dargestellt durch Kochen von Diazonaphtalin oder α-Naphtolsulfosäure mit verdünnter Salpetersäure.

Das freie Dinitronaphtol bildet in reinem Zustande schwefelgelbe Krystalle, die bei 138° schmelzen, sich schwer in Wasser, etwas leichter in Alkohol, Äther und Eisessig lösen. Mit Alkalien bildet es goldgelb gefärbte, gut krystallisierbare Salze, die sich leicht in heißem Wasser lösen. Die Lösungen des Dinitronaphtols schmecken nicht bitter. In schwach angesäuerter Lösung färbt der Körper Wolle und Seide schön goldgelb; seine Anwendung ist jedoch seit Entdeckung der viel beständigeren Azofarben eine beschränkte geworden.

Martiusgelb ist leicht sublimierbar und kann durch Erwärmen von der Faser absublimiert werden.

Naphtolgelb S. Ist das Kalium- oder Natriumsalz der Dinitronaphtolsulfonsäure, $C_{10}H_4(NO_2)_2OH . SO_3H$, und wird durch Behandeln von α-Naphtoltrisulfonsäure mit verdünnter Salpetersäure bei 25° dargestellt.

Die freie Säure bildet lange gelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Sie ist eine starke zweibasische Säure; von ihren Salzen zeichnet sich namentlich das Kaliumsalz durch Schwerlöslichkeit aus. Gleich der Pikrinsäure vermag sie aus Kaliumsalzen selbst Mineralsäuren auszutreiben. Das Handelsprodukt stellt ein blaßgelbes krystallinisches Pulver dar. Kaltes Wasser löst es schwer, heißes verhältnismäßig leicht. Die Salze der Sulfonsäure haben vor dem Dinitronaphtolgelb den Vorzug, daß deren Lösungen durch Säuren keine Fällung geben, und daß damit leichter zu färben ist. Außerdem sind die Färbungen echter.

Wird auf Wolle mit Weinsteinpräparat, auf Seide aus gebrochener Bastseife gefärbt.

Aurantia stellt das Ammonium- oder Natriumsalz des Hexanitrodiphenylamins, $C_{12}H_5(NO_2)_6N$, dar. Zu dessen Darstellung wird Diphenylamin vorsichtig mit rauchender Salpetersäure behandelt oder das unsymmetrische Dinitrodiphenylamin nitriert.

Das Hexanitrodiphenylamin bildet im reinen Zustande durchsichtige hellgelbe, bei 238° C schmelzende Prismen und zeigt den Charakter einer einbasischen Säure.

Seine Salze sind leicht in Wasser löslich. Säuren scheiden daraus den Nitrokörper ab. Das Hexanitrodiphenylamin ist ein ausgiebiger Farbstoff, der auf Wolle und Seide ein schönes Orange erzeugt. In der Färberei wird er kaum mehr gebraucht, dagegen soll er zur Herstellung von Sprengstoffen Anwendung finden.

II. Azofarbstoffe.

Die Azofarbstoffe bilden eine gut charakterisierte chemische Gruppe, die auf allen Gebieten der Applikation eine bedeutende Wichtigkeit erlangt hat. Während die älteren Glieder basischer Natur sind, ist es im Laufe der Zeit gelungen, zahlreiche Säurefarbstoffe herzustellen, die sich vor jenen durch größere Beständigkeit auszeichnen und eine vielseitigere Anwendung gestatten.

Für die Prüfung der Azofarbstoffe fällt in Betracht ihr Verhalten gegen Reduktionsmittel und gegen konzentrierte Schwefelsäure. Manche werden durch vorsichtige Hydrierung in die meist leicht oxydierbaren Hydrazokörper übergeführt; durch energische Reduktion tritt Spaltung ein, die in vielen Fällen hinreichende Anhaltspunkte zur Erkennung und zur Feststellung der Konstitution bieten kann.

Beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure geben die Azofarbstoffe charakteristische Farbenreaktionen.

Zur quantitativen Bestimmung von Azofarben empfiehlt E. Knecht (Ber. 36, 166, 1549; 1903; Journ. Soc. Dyers and Col. 21, 3, 1905) die Anwendung von Titantrichlorid, das die Azokörper quantitativ unter Spaltung der Azogruppe reduziert. Es tritt bleibende Entfärbung ein. Auf eine Azogruppe treten vier Moleküle des Trichlorids in Reaktion.

Man titriert die kochend heiße, stark salzsäurehaltige Lösung unter Einleiten von Kohlensäure mit der eingestellten Titantrichloridlösung bis die Farbe verschwindet.

Bei vielen Azokörpern, besonders bei solchen, die sich vom Benzidin und ähnlich konstituierten Basen ableiten, wird die Reduktion infolge der Unlöslichkeit des Farbkörpers bedeutend verlangsamt, und der Endpunkt ist nicht leicht zu erkennen. In solchen Fällen empfiehlt es sich, unter Einleiten von Kohlensäure einen Überschuß der Trichloridlösung in die kochende Lösung des Azokörpers einfließen zu lassen und nach dem Abkühlen mit eingestellter Eisenalaunlösung zurückzutitrieren.

Für manche Zwecke wird diese Methode gute Dienste leisten; dagegen gibt sie keinen Aufschluß über Reinheit und Nuance des Farbstoffes. Ihre Anwendung wird deshalb in der Regel nicht von der Vornahme der Färbeproben entbinden.

1. Amidoazoverbindungen.

Amidoazobenzol. $C_{12}H_9N_2 . NH_2$, hat als solches nur kurze Zeit als gelber Farbstoff Verwendung gefunden; dagegen wird es zur Herstellung anderer Farbstoffe, wie Echtgelb, Tetrazofarbstoffen, Indulinen usw., benutzt.

Bildet im freien Zustande goldgelbe Nadeln und Blättchen, die bei 127° schmelzen, bei höherer Temperatur teilweise unzersetzt destillieren, sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Benzol lösen. Mit Säuren vereinigt es sich zu gut krystallisierbaren, jedoch sehr unbeständigen Salzen. Diese besitzen meist einen stahlblauen Reflex und lösen sich nur schwierig in säurehaltigem Wasser. Durch reines Wasser werden sie fast vollständig zersetzt. Die saure Lösung besitzt eine schön rote Farbe. Alkohol löst das Nitrat und Chlorhydrat ziemlich leicht, das Sulfat schwierig. Konzentrierte Schwefelsäure und Salzsäure lösen das Amidoazobenzol mit gelbbrauner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Rot übergeht. Reduzierende Substanzen, z. B. Salzsäure und Zinkstaub oder Zinn, spalten das Amiodazobenzol in Anilin und Paraphenylendiamin. Salpetrige Säure verwandelt es in Diazo-Azobenzol.

Chrysoidin. Diamidoazobenzol ($C_{12}H_8N_2(NH_2)_2$) bildet sich beim Vermischen einer verdünnten Lösung von salzsaurem oder schwefelsaurem Diazobenzol mit einer gleichfalls verdünnten Lösung von Metaphenylendiamin.

Die Base stellt schön gelbe, bei 117,5° schmelzende Nadeln dar, die sich kaum in kaltem, schwierig in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther lösen. Sie bildet mit 1 Mol. Säure beständige Salze, deren Lösungen schön gelb gefärbt sind. Das Chlorhydrat krystallisiert entweder in anthrazitschwarzen Oktaedern oder in feinen, gallertartig verfilzten Nadeln.

Die Lösung der einsäurigen Salze wird durch einen Überschuß von Mineralsäuren schön rot gefärbt, ähnlieh wie dies beim Amidoazobenzol der Fall ist. Die entstehenden zweisäurigen Salze sind sehr unbeständig und in festem Zustande nicht zu erhalten.

Das Chrysoidin ist ein ausgiebiger, schön gelber Farbstoff der jedoch nicht besonders licht- und luftbeständig ist. Er färbt Wolle und Seide direkt im neutralen Bade. Baumwolle vermag ebenfalls eine gewisse Quantität ohne Beize zu fixieren, für ein gutes Ausfärben ist die Faser jedoch zuvor mit Tannin zu beizen.

Kommt auch als Braunsalz R in den Handel zur Erzeugung echter Braunnuancen auf der Faser (Parabraun R) durch Nachbehandlung der Färbung mit einer Diazoverbindung, z. B. p-Nitrodiazobenzol.

Vesuvin (Phenylenbraun, Manchesterbraun, Bismarckbraun, für bestimmte Zwecke auch: Braunsalz G) wird durch Einwirkung von Natriumnitrit auf eine Lösung von salzsauren Phenylendiamin dargestellt. Der Farbstoff wird mit Kochsalz gefällt und durch nochmaliges Auflösen und Fällen gereinigt.

Besteht aus einem Gemenge von Triamidoazobenzol und anderen Farbstoffen. Das reine Triamidoazobenzol bildet gelbbraune, bei 137° schmelzende Krystalle, die wenig in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther löslich sind. Es bildet zweisäurige Salze, die in Wasser (vielleicht unter Abspaltung eines Teils der Säure) leicht löslich sind. Die Lösung derselben ist gelbbraun und wird durch einen Säureüberschuß rotbraun gefärbt. Vesuvin ist ein starker, schön gelbbrauner Farbstoff, der für Wolle, Seide und Baumwolle, vorzugsweise jedoch für Leder Verwendung findet. Sein Färbeverhalten ist dem des Chrysoidins analog.

Säuregelb (Echtgelb) besteht in der Regel aus einem Gemisch der Natriumsalze von Amidoazobenzolmono- und Disulfonsäure und wird durch Behandlung des Amidoazobenzols oder eines seiner Salze mit rauchender Schwefelsäure dargestellt. Je nach der Stärke der Säure, der Dauer der Einwirkung und der Temperatur erhält man vorwiegend die Mono- oder Disulfonsäure, die beim Verdünnen mit Wasser gefällt werden.

Die Sulfonsäuren zeigen im allgemeinen dieselben Reaktionen wie das Amidoazobenzol: verdünnte Säuren färben sie rot, konzentrierte Säuren gelbbraun. Das Echtgelb färbt sich auf Wolle und Seide im schwach schwefelsauren Bade. Für Baumwolle findet es keine Verwendung. Die höheren Homologen des Amidoazobenzols, z. B. das Amidoazotoluol, liefern ein mehr ins Rötliche spielendes Gelb. In der Färberei dient das Echtgelb meistens als Nuancierungsmittel. Außerdem bilden die Amidoazobenzolsulfonsäuren das Ausgangsmaterial für die Darstellung des „Biebricher Scharlach“ und anderer Tetrazofarbstoffe.

Diphenylaminorange (Orange IV, Tropäolin 00). Zu dessen Darstellung läßt man eine dünne, freie Säure enthaltende Diphenylaminchlorhydratpaste in p-Diazobenzolsulfonsäurelösung einfließen. Die sich ausscheidende Farbstoffsäure wird nach dem Auswaschen ins Na- oder K-Salz übergeführt.

Die Sulfonsäure bildet violette, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Das Natronsalz stellt Blättchen dar, die in kaltem Wasser schwierig, in heißem Wasser leicht löslich sind. Seine Lösungen werden durch Säuren rotviolett gefärbt; selbst bei ziemlicher Verdünnung scheiden sich schillernde Nadeln der Sulfonsäure ab. Das Kalksalz ist ganz unlöslich. Im Handel kommt das Kalium- oder Natriumsalz vor.

Das Diphenylaminorange ist ein sehr schöner und ausgiebiger Farbstoff von gelblichoranger Nuance. Es wird wie die meisten Säurefarbstoffe unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gefärbt.

Auch verschiedene Isomere und Homologe des Diphenylaminorange kommen in den Handel. Das eine, Metanilgelb, ist ein Derivat

der Diazobenzolmetasulfonsäure. Es ist dem obigen in seinen Reaktionen sehr ähnlich, unterscheidet sich jedoch davon durch die gelblichere Nuance und durch größere Löslichkeit seiner Salze. Ein zweites unter dem Namen Jaune N bekanntes Produkt wird aus Paratoluidinsulfonsäure und Diphenylamin dargestellt. Es unterscheidet sich von dem vorstehenden dadurch, daß es durch konzentrierte Schwefelsäure grün gefärbt wird, welche Farbe beim Verdünnen mit Wasser in Violett übergeht. Orange IV und Metanilgelb werden durch Schwefelsäure violett gefärbt.

Azogelb. Azoflavin S, Indischgelb, Citronin, Kurkumein, Jaune indien, Azosäuregelb usw. sind Farbstoffe, die durch Einwirkung von Salpetersäure auf das Nitrosamin des Diphenylaminorange entstehen und ohne Zweifel Gemische verschiedener Nitroverbindungen darstellen.

Sie färben Seide und Wolle aus saurem Bade gelb und werden durch Säuren nicht so leicht verändert wie das Diphenylaminorange. Durch konzentrierte Schwefelsäure werden sie rot gefärbt.

Orange III (Tropäolin D, Helianthin, Methylorange [Natriumsalz der p-Dimethylaminoazobenzol-p-sulfonsäure]) kommt höchst selten als Farbstoff in den Handel. Über seine ausgedehnte Anwendung als Indikator vgl. Bd. I, 79 ff. Die leichte Veränderlichkeit durch Säuren steht seiner Benützung als Farbstoff entgegen. Es färbt sich auf Wolle und Seide am besten mittels Alaun oder Zinnchlorid und gibt ein hübsches Orange.

Orseille-Ersatz V wird durch Kombination von p-Nitrodiazobenzol mit Naphtionsäure dargestellt. Das Handelsprodukt stellt eine braune Paste dar, die aus dem Natriumsalz besteht. Ist in Wasser mit rotbrauner Farbe löslich und färbt Wolle in saurem Bade mit orseilleroter Farbe an. Sein Hauptvorzug ist ein ganz vorzügliches Egalisierungsvermögen. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen braunroten Niederschlag: von konz. Schwefelsäure wird der Farbstoff mit fuchsinroter Färbung gelöst.

Apollorot ist ein braunes, in Wasser mit braunroter Farbe lösliches Pulver und entsteht aus p-Nitrodiazobenzol und α-Naphtylamindisulfonsäure D. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung eine fuchsinrote Färbung: Natronlauge einen braunen, in Wasser löslichen Niederschlag; konz. Schwefelsäure gibt eine fuchsinrote Lösung. Wolle wird aus saurem Bade orseillerot angefärbt.

Wollviolett S bildet sich aus Diazodinitrobenzol und Diäthylmetanilsäure. Das Handelsprodukt ist ein schwarzes Pulver, das sich in Wasser und Alkohol mit rotvioletter Farbe löst. Durch Salzsäure wird die Lösung orange. Natronlauge gibt einen blauvioletten Niederschlag; mit konz. Schwefelsäure entsteht eine scharlachrote Lösung. Wolle färbt sich in saurem Bade rotviolett an.

2. Oxyazoverbindungen.

Tropäolin Y (Oxyazobenzol-p-sulfonsäure) findet wegen seiner geringen Ausgiebigbeit kaum noch Anwendung in der Färberei.

Tropäolin O (Resorcingelb, Chrysoin), dioxyazobenzolsulfonsaures Natron, entsteht beim Eintragen einer Lösung von p-Diazobenzolsulfonsäure in eine schwach alkalische Resorcinlösung.

Die freie Säure bildet fast schwarzbraune, grünlich schillernde Blättchen, die in kaltem Wasser wenig, in heißem ziemlich leicht löslich sind. Konzentrierte Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe. Das Natronsalz bildet schön orangegelbe Blättchen oder größere Prismen. Aus seiner wäßrigen Lösung wird die Säure durch Zusatz von verdünnter Salzsäure nicht gefällt; erst eine größere Menge konzentrierter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure veranlaßt deren Ausscheidung. Das Resorcingelb ist ein schöner, sehr starker Farbstoff, dessen Nuance etwas gelblicher ist als die des Diphenylaminorange.

Phenoflavin wird dargestellt aus m-Diazobenzolsulfonsäure und Amidophenolsulfonsäure (III) und kommt in Form des Natriumsalzes als braungelbes, in Wasser mit gelber Farbe lösliches Pulver in den Handel. Mit Salzsäure oder Natronlauge wird die Lösung orangefarbig; konz. Schwefelsäure erzeugt eine gelbe Lösung. Wolle wird in saurem Bade gelb gefärbt.

Neuphosphin G entsteht aus p-Diazobenzyldimethylamin und Resorcin; $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4N_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$. Das Handelsprodukt stellt ein gelblichbraunes Pulver dar, das sich in Wasser mit orangebrauner Farbe auflöst; durch Salzsäure wird die wäßrige Lösung getrübt, Natronlauge macht sie brauner. Konz. Schwefelsäure gibt eine bräunlichorange Lösung. Gleicht in seinen Färbeeigenschaften dem gewöhnlichen Phosphin, gibt jedoch etwas grünstichigere Töne. Wird zum Färben von Leder und Baumwolle (mit Tanninbeize) gebraucht.

Tanninorange R wird aus p-Diazobenzyldimethylamin und β-Naphtol erhalten. $OH \cdot C_{10}H_6 - N = N - C_6H_4CH_2 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HCl$. Das Handelsprodukt stellt eine rotbraune Paste dar. Löst sich in destilliertem Wasser mit orangebrauner Farbe auf; durch Ammoniak und Natronlauge wird in der wäßrigen Lösung ein Niederschlag erzeugt, der sich in Säuren wieder löst. Überschüssige Salzsäure erzeugt ebenfalls einen braunen Niederschlag. Wird mit konz. Schwefelsäure rotviolett.

Orange I (Tropäolin 000 Nr. I, α-Naphtolorange) $SO_3Na \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot \overset{a}{C_{10}}H_6OH$. Die freie Säure bildet fast schwarze, grünlich schillernde Blättchen, die schwierig in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich sind. Von konz. Schwefelsäure wird der Körper mit violetter Farbe gelöst; beim Verdünnen mit Wasser geht diese durch Rot in Orange über. In den Handel kommt ausschließlich das Natronsalz; es bildet orangegelbe, in Wasser ziemlich leicht lösliche Blättchen. Mineralsäuren fällen aus der Lösung die Säure als schwarze Krystallschüppchen. Ein Alkaliüberschuß färbt die Lösung schön karmoisinrot. Die Lösung des neutralen Salzes läßt auf Zusatz von Chlorcalcium das unlösliche Kalksalz als amorphen Niederschlag ausfallen.

Orange I findet nur noch beschränkte Anwendung. Die Ursache dafür ist wohl in der leichten Veränderlichkeit durch Alkalien zu suchen.

Außerdem stehen die α-Naphtolfarben den mit β-Naphtol erzielten an Schönheit nach. Es färbt Wolle und Seide nach Art der sauren Azofarben. Seine Nuance ist ein rotstichiges Orange.

Orange II (Tropäolin 000 Nr. II. β-Naphtolorange; Chrysaurein, Mandarin G extra; Goldorange) $SO_3 . Na . C_6H_4 . N_2 . . C_{10}H_6OH$ (β). Die Sulfonsäure bildet ein mennigrotes, in heißem Wasser leicht lösliches Pulver. Konzentrierte Schwefelsäure löst sie mit fuchsinroter Farbe, die beim Verdünnen in Orange übergeht. Das Natronsalz, das dem Handelsprodukt zugrunde liegt, krystallisiert aus heißem Wasser in langgestreckten, orangegelben Blättchen, die Krystallwasser enthalten. Das wasserfreie Salz bildet ein scharlachrotes Pulver. Alkalien verändern die orangegelbe Lösung desselben nicht. (Unterschied von den α-Naphtolfarbstoffen.) Das durch Zusatz von Chlorcalcium zu der Lösung entstehende Kalksalz ist in heißem Wasser ziemlich löslich, wenngleich viel schwieriger als das Natriumsalz. Das Baryumsalz ist fast ganz unlöslich.

β-Naphtolorange ist ein sehr wichtiger Farbstoff, der sich durch Schönheit und Beständigkeit auszeichnet. Seine Nuance ist etwas gelber als die des betreffenden α-Naphtolfarbstoffes. Er findet sowohl für sich als zum Nuancieren scharlachroter Farbstoffe eine ausgedehnte Verwendung in der Färberei. Er wird nach Art der sauren Azofarbstoffe gefärbt.

Paranitranilinrot (Autolrot BL, BGL [B]; Pigmentrot B, G [K][1]) ist ein Pigmentfarbstoff aus diazotiertem p-Nitranilin und β-Napthol und stellt eine rote Paste dar.

Paranitranilinrot, auf Baumwolle mit β-Naphtol und p-Nitrodiazobenzolchlorhydrat erzeugt, kann man auf einfache Weise von anderem Rot (Türkischrot, Benzopurpurin, Primulinrot) unterscheiden, wenn man die Probe einige Sekunden über eine sehr kleine Gasflamme (1/2 cm hoch und von dieser etwa 2 cm entfernt) hält. Es entsteht rasch ein orangeroter Fleck, während sich Farbe von der Faser zu verflüchtigen scheint; legt man über die erhitzte Stelle etwas weißes Papier oder Baumwollzeug, so sublimiert die Farbe darauf; beim Abkühlen oder Anfeuchten kehrt die ursprünliche Färbung nicht wieder. Alizarin wird beim Erhitzen schwärzlich, die meisten direkten Farben etwas stumpfer: die ursprüngliche Farbe kehrt aber beim Anfeuchten oder schon beim Liegen an der Luft wieder zurück. (Fischer, Jahresber. 1905, II, 503; J. Dyers 21, 296.)

Pigmentpurpur A (H)[1] aus diazotiertem Anisidin und β-Naphtol. Stellt eine rote Paste dar. Ist ein Pigmentfarbstoff, der blaustichigrote Lacke liefert.

Autolrot GL i. T. (B)[1] aus Chloranisidin und β-Naphtol. Die Nuance ist gelblich ponceaurot.

Helioechtrot RL (By). (Litholechtscharlach R [B]; Pigmentrot HL (H); Sitaraechtrot (t. M)[1]) aus diazotiertem m-Nitro-p-toluidin

---

[1]) Dr. Rupert Staeble: Die neueren Farbstoffe der Pigmentfarben-Industrie. Julius Springer. Berlin 1910.

und β-Naphtol. Orangefarbige Paste oder orangerote Stücke. Gibt gelbrote Lacke.

Lackrot P i. T. (H)[1]) aus diazotierter p-Nitranilin-o-sulfonsäure und β-Naphtol. Stellt eine rote Paste dar und ist seiner vorzüglichen Eigenschaften wegen einer der meist verwendeten Pigmentfarbstoffe.

Echtorange O (H)[1]) aus diazotierter o-Nitranilin-p-sulfonsäure und β-Naphtol; orangefarbiges, in Wasser ziemlich leicht lösliches Pulver. Liefert gelbstichigere Lacke als das isomere Lackrot.

Permanentorange R i. T (A)[1]) aus diazotierter m-Chloranilin-o-sulfonsäure und β-Naphtol. Orangefarbige Paste.

Lackrot C i. Teig (H)[1]) aus diazotierter Chlortoluidinsulfonsäure und β-Naphtol. Orangefarbige Paste.

Azarin S entsteht durch Einwirkung von Ammoniumbisulfit auf den durch Kuppeln von Diazodichlorphenol und β-Naphtol sich bildenden Farbstoff. Das Handelsprodukt stellt eine gelbe, in Wasser schwer lösliche Paste dar. Mit Salzsäure entsteht ein orangegelber Niederschlag; Natronlauge erzeugt in der Kälte einen violetten Niederschlag, beim Kochen eine rote Lösung. Mit konz. Schwefelsäure bildet sich eine rote Lösung, aus der durch Wasser rotbraune Flocken gefällt werden. Gibt mit Tonerdebeizen auf Baumwolle rote Lacke.

Croceinorange $C_6H_5 . N = \overset{1}{N}C_{10}H_5 . \overset{2}{O}H . \overset{6}{S}O_3Na$ (Brillantorange, Pyrotinorange, Ponceau 4 GB) entsteht aus Diazobenzol und der 2,6-Naphtolmonosulfonsäure (Schaeffer). Das Handelsprodukt (Natriumsalz) stellt ein rotes Pulver dar, das in Wasser mit orangegelber Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt in der Lösung einen braunen Niederschlag; konzentrierte Schwefelsäure eine orangegelbe Lösung. Färbt Wolle in saurem Bade orangegelb.

Echtrot. $\overset{4}{S}O_3Na . C_{10}H_6\overset{1}{N}_2 . C_{10}H_6 . OH$ (β). (Roccellin, Rauracienne, Cerasine). Freie Säure und Natriumsalz bilden in kaltem Wasser schwierig, in heißem Wasser leichter lösliche braune Nadeln. Die Lösung ist unansehnlich braunrot. Konzentrierte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauvioletter Farbe, die beim Verdünnen unter Abscheidung der Sulfonsäure braun wird. Das Kalksalz ist ganz unlöslich.

Das Echtrot ist ein sehr ausgiebiger Farbstoff, dessen Nuance zwischen Scharlach und Bordeaux in der Mitte steht. Es ist wie die vorigen ein Säurefarbstoff.

Brillantechtrot G (B). aus diazotierter 1,5-Naphtylaminosulfonsäure und β-Naphtol, liefert brillante gelbstichige Nuancen.

Pigmentbordeaux N (H)[1]) aus diazotiertem α-Naphtylamin und β-Naphtol. Dunkelbraune Paste. Die Lacke zeigen ein tiefes Bordeaux.

Litholrot (B), speziell für die Lackindustrie, ist aus 2.1-Naphtylaminsulfonsäure und β-Naphtol dargestellt. Im Handel findet sich das Natronsalz als rote Paste.

---

[1]) Dr. Rupert Staeble: Die neueren Farbstoffe der Pigmentfarben-Industrie. Julius Springer. Berlin 1910.

Azorubin S. $\overset{4}{SO_3Na} . C_{10}H_6\overset{1}{N} = \overset{2}{N} - C_{10}H_5 . \overset{1}{OH} . \overset{4}{SO_3Na}$ (Azosäurerubin, Karmoisin, Echtrot C usw.), entsteht durch Einwirkung von Diazonaphtalinsulfonsäure auf α-Naphtol-α-sulfonsäure. Das Handelsprodukt ist ein braunes Pulver, das sich in Wasser mit fuchsinroter Farbe löst. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine violette Lösung, die sich auf Zusatz von Wasser fuchsinrot färbt. Salzsäure scheidet aus der wäßrigen Lösung braune Flocken ab; Natronlauge zieht die Farbe ins Gelbliche. Wolle wird in saurem Bade rot gefärbt.

Crocein 3 B X, $NaSO_3 . C_{10}H_6 - N = N - C_{10}H_5 \overset{\beta}{(OH)} . SO_3Na$, wird durch Einwirkung von α-Diazonaphtalinsulfonsäure auf β-Naphtol-α-sulfonsäure (Croceinsäure) dargestellt. Ist ein rotes Pulver, das sich in Wasser mit gelbroter Farbe auflöst. Färbt Wolle in saurem Bade scharlachrot. Wird mit konzentrierter Schwefelsäure rotviolett.

Brillantscharlach entsteht aus β-Diazonaphtalinsulfonsäure (Brönner) und α-Naphtol-α-sulfonsäure. Ist ein braunrotes, in Wasser mit gelbroter Farbe lösliches Pulver, das mit konz. Schwefelsäure eine fuchsinrote Lösung gibt und Wolle in saurem Bade scharlachrot färbt.

Eosamin B bildet sich aus Diazokresoläthyläther und ε-Naphtolsulfonsäure und stellt ein braunrotes Pulver dar, das sich in Wasser leicht mit roter Farbe auflöst. Salzsäure verändert die Farbe der wäßrigen Lösung nicht, durch Alkalien wird sie etwas dunkler.

In konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit blauvioletter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser sofort wieder in Rosenrot umschlägt. Färbt Wolle und Seide in saurem Bade.

Guinea-Karmin B (A). Dunkelrotes Pulver, das sich in kaltem Wasser schwer, leicht in heißem Wasser mit violetter Farbe auflöst. Aus der heißen Lösung scheiden sich beim Erkalten rötlichblaue Flocken aus. Salzsäure macht die wäßrige Lösung blauer, Natronlauge dagegen orange. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung.

Färbt Wolle aus saurem Bade in lebhaften, blaustichigroten Tönen, die ziemliche Alkali-, Säure- und Schwefelechtheit besitzen.

Mit den Disulfonsäuren des β-Naphtols werden zahlreiche wertvolle Farbstoffe dargestellt, von denen die folgenden erwähnt werden sollen, wobei zu bemerken ist, daß die gleichen Farbstoffe von verschiedenen Fabriken oft unter verschiedenen Namen in den Handel gebracht werden.

Ponceau 2 G aus Diazobenzol und R-Salz (Natriumsalz der 2 . 3 . 6-Naphtoldisulfonsäure); färbt Seide und Wolle in saurem Bade rötlich-orange.

Ponceau R aus Diazoxylol und R-Salz.

Ponceau 2 R aus Diazopseudocumol und R-Salz.

Ponceau 3 R aus Diazoäthylmetaxylol und R-Salz.

Diese drei Farbstoffe liefern ein schönes Scharlachrot; R ist das gelblichste, 3 R das bläulichste Produkt.

Palatinscharlach aus Diazoxylol und einem Gemisch von R- und G-Salz.

Coccinin, aus o-Diazoanisol und R-Salz, ist ein sehr schöner scharlachroter Farbstoff, der etwas blaustichige Nuancen gibt. In den Reaktionen ist er wenig von den Xylidinfarbstoffen verschieden.

Phenetolrot aus Diazophenetol und R-Säure.

Bordeaux B aus Diazonaphtalin und R-Salz. Ist in Wasser etwas schwer löslich; löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe, die beim Verdünnen violett wird. Das Kalksalz ist unlöslich. Färbt bläulichrot mit einem Stich ins Braune.

Amaranth ist das Einwirkungsprodukt von Diazonaphtalinsulfonsäure auf R-Salz.

Die G-Säure liefert Farbstoffe, deren Nuancen viel gelbstichiger sind als die der R-Säure.

Orange G, $C_6H_5N = N \,.\, C_{10}H_4OH(SO_3Na)_2$, bildet sich aus Diazobenzol und 2 . 6 . 8-Naphtoldisulfonsäure. Färbt Wolle aus saurem Bad gelborange und gibt mit konz. Schwefelsäure eine orangegelbe Lösung.

Ponceau 2 G aus Diazopseudocumol und G-Salz.

Krystallponceau aus α-Diazonaphtalin und G-Salz. Das Handelsprodukt besteht aus braunroten, glänzenden Krystallen.

Neu-Coccein aus α-Diazonaphtalinsulfonsäure und G-Salz.

Wollscharlach R wird aus Diazoxylol und 1-Naphtol-4.8-Disulfonsäure (Schöllkopf) dargestellt und bildet ein braunrotes Pulver, das sich in Wasser mit gelbroter Farbe auflöst. Salzsäure färbt die wäßrige Lösung mehr ins Blaurote, Natronlauge macht gelbrot. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine kirschrote Lösung. Färbt Wolle in saurem Bade rot.

Azobordeaux aus α-Diazonaphtalin und Schöllkopfs α-Naphtoldisulfonsäure. Das Handelsprodukt (Na-Salz) ist ein braunes Pulver, das sich in Wasser mit fuchsinroter Farbe auflöst. Salzsäure und Natronlauge bewirken keine Veränderung; mit konz. Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung. Wolle wird in saurem Bade rot gefärbt.

Azocochenille wird aus o-Anisidin und 1-Naphtol-4,8-Disulfonsäure (Schöllkopf) hergestellt und besteht aus einem roten, in Wasser leicht löslichen Pulver, das von konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe gelöst wird. Salzsäure und Natronlauge verändern das Aussehen der wäßrigen Lösung nicht. Wolle wird in saurem Bade rot gefärbt.

Ponceau 6 R aus α-Diazonaphtalinsulfonsäure und 2-Naphtol-3 . 6 . 8-Trisulfonsäure. Ist ein braunes, in Wasser mit fuchsinroter Farbe sich lösendes Pulver (Na-Salz), das mit konz. Schwefelsäure eine violette Lösung gibt. Salzsäure verändert die wäßrige Lösung nicht, Natronlauge macht sie braunrot. Färbt Wolle in saurem Bade rot.

Brillantsulfonrot B (S), ein rotes Pulver, das in Wasser mit bläulichroter Farbe löslich ist. Die Lösung erleidet weder durch Salzsäure noch durch Natronlauge eine Veränderung. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine rote Lösung, die beim Verdünnen blaurot wird. Färbt Wolle in kochendem Bade lebhaft rot.

Echtsulfonviolett 4 R (S) ist ein violettschwarzes Pulver, das sich in Wasser leicht mit rotvioletter Farbe auflöst. Salzsäure und Natron-

lauge bewirken keine Veränderung. In konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit violetter Farbe, die beim Verdünnen rotviolett wird.

Echtsulfonviolett 5 B S (S). Grünschwarzes, in Wasser mit violetter Farbe lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen ziegelroten Niederschlag; Natronlauge macht braunrot. Konz. Schwefelsäure gibt eine rote Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser ein ziegelroter Niederschlag ausfällt.

3. Azofarbstoffe aus Carbonsäuren.

Die hierher gehörenden Farbstoffe zeigen eine bemerkenswerte Verwandtschaft zu metallischen Beizen, namentlich zu Chromverbindungen.

Alizaringelb G G. Der durch Kombination von m-Nitrodiazobenzol mit Salicylsäure dargestellte Farbstoff besitzt die Eigenschaft, sich ähnlich den Alizarinfarben auf metallischen Beizen zu fixieren.

Der Farbstoff kommt als Paste in den Handel und erzeugt auf Chrombeize ein grünstichiges Gelb, das durch seine Licht- und Seifenechtheit ausgezeichnet ist.

Er findet in der Kattundruckerei als Ersatz für Kreuzbeeren und in der Wollfärberei als Ersatz für Gelbholz Verwendung.

Alizaringelb R aus p-Nitranilin und Salicylsäure. Das Handelsprodukt bildet einen 20 proz., aus der Farbstoffsäure bestehenden Teig, der in Wasser unlöslich ist. Das Natriumsalz liegt vor im **Terracotta R** (G), das durch Nitrieren von Benzol-azo-salicylsäure erhalten wird; es stellt ein braungelbes, in Wasser lösliches Pulver dar, das durch Natronlauge rot gefärbt wird; Salzsäure erzeugt eine bräunlichgelbe Fällung, konz. Schwefelsäure gibt eine orangegelbe Lösung. Chromgebeizte Wolle wird gelbbraun gefärbt.

Prager Alizaringelb G ist m-Nitrobenzolazo-β-Resorcylsäure und stellt ein gelbes, in Wasser mit gelber Farbe lösliches Pulver dar. Durch Salzsäure wird in der wäßrigen Lösung ein gelber Niederschlag erzeugt; durch Natronlauge wird die Farbe der Lösung nach orange verändert; konz. Schwefelsäure gibt eine gelbe Lösung. Chromgebeizte Wolle färbt sich gelblichbraun. Die isomere p-Nitroverbindung liegt im **Prager Alizaringelb R** vor.

Persischgelb (G) wird durch Nitrieren von p-Toluol-azosalicylsäure gewonnen und kommt als 20 proz. braune Paste, die in kochendem Wasser mit gelber Farbe löslich ist, in den Handel. Durch Natronlauge wird die Lösung orangebraun, mit konz. Schwefelsäure entsteht eine orangegelbe Lösung. Färbt chromgebeizte Wolle gelb.

Flavazol. p-Toluol-azo-salicylsäure, ist ein orangegelbes, in Wasser schwer lösliches Pulver. Die orangefarbige Lösung wird durch Natronlauge etwas dunkler gefärbt, Salzsäure erzeugt darin einen Niederschlag. Konz. Schwefelsäure löst mit oranger Farbe. Färbt Wolle aus saurem Bade gelb, fixiert sich aber auch auf mit Chrom-, Tonerde oder Zinn gebeizter Faser.

Chromgelb G G (A) ist wahrscheinlich aus diazotiertem p-Anisidin und Salicylsäure hergestellt.

Beizengelb (Anthracengelb B N, Walkgelb), aus β-Diazonaphtalinsulfonsäure (namentlich von der Stellung 2 : 8 und 2 : 5) und Salicylsäure. Gelbes, in Wasser mit orangeroter Farbe lösliches Pulver; Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen schmutziggrauen, gallertartigen, Natronlauge einen orangeroten Niederschlag. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine orangerote Lösung.

Crumpsall Yellow bildet sich aus β-Naphtylamin-γ-disulfonsäure und Salicylsäure.

Diamantgelb G (By) wird durch Kuppeln von m-Diazobenzoesäure mit Salicylsäure gewonnen und stellt eine graugelbe, in Wasser schwer, in Soda- oder Natriumacetatlösung leicht lösliche graugelbe Paste dar. Salzsäure erzeugt in den Lösungen gelbe Niederschläge; mit konz. Schwefelsäure entsteht eine rötlichgelbe Lösung. Färbt auf chromgebeizte Wolle ein sehr licht- und walkechtes Gelb. Die isomere, aus o-Amidobenzoesäure hergestellte Verbindung liegt im **Diamantgelb R** (By) vor, einem braunen Teig, der Wolle etwas rotstichiger färbt als der vorhergehende Farbstoff, in seinen Reaktionen dem letzteren aber sehr ähnlich ist.

Anthracengelb C (C) aus diazotiertem Thioanilin und Salicylsäure, stellt ein braungelbes, in Wasser schwer lösliches Pulver dar. In der grünstichig gelben Lösung erzeugt Salzsäure eine mißfarbige Fällung; mit Natronlauge entsteht eine orangegelbe, mit Schwefelsäure eine dunkelbraune Lösung. Beim Verdünnen der Schwefelsäurelösung mit Wasser tritt ein schmutzigbrauner Niederschlag auf.

Anthracengelb G G (C) gibt etwas grünstichigere und reinere Färbungen als die Marke C. Das Handelsprodukt ist ein hellgelbes, in kaltem Wasser schwer lösliches Pulver. Die grünstichiggelb gefärbte Lösung gibt auf Zusatz von Salzsäure einen orangebraunen Niederschlag; ein großer Überschuß an Natronlauge erzeugt ebenfalls eine Fällung. Konz. Schwefelsäure gibt eine gelbe Lösung, aus der beim Verdünnen der Farbstoff ausfällt. Ist in Alkohol wenig mit gelber Farbe löslich.

Anthracengelb R (C) ist ein braungelbes Pulver, das in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser besser mit braungelber Farbe löslich ist. Beim Erkalten der heißen Lösung scheidet sich der Farbstoff aus. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen braunen, Natronlauge einen orangegelben Niederschlag. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunviolett; beim Verdünnen mit Wasser wird der Farbstoff präzipitiert. Ist in Alkohol wenig löslich.

Lackrot D i. T. (H)[1]) aus diazotierter Anthranilsäure und β-Naphtol. Orangerote Paste. Die Lacke zeigen ein lebhaftes Gelbrot.

---

[1]) Dr. Rupert Staeble: Die neueren Farbstoffe der Pigmentfarben-Industrie. Julius Springer. Berlin 1910. S. 112.

Pigmentscharlach 3 B (H)[1]) aus diazotierter Anthranilsäure und 2-Naphtol-3,6-disulfonsäure. Dunkelrotes, in Wasser ziemlich leicht lösliches Pulver. Gibt blaurote Farblacke von hoher Lichtechtheit.

Pigmentscharlach G (H)[1]). Farbstoff aus diazotierter Anthranilsäure und 2,6-Naphtolsulfonsäure. Gelbrotes, in Wasser leicht lösliches Pulver, das Lacke von gelbroter Nuance liefert.

Brillantlackrot R i. T. (H)[1]) aus diazotiertem Anilin und β-Oxynaphtoësäure. Lebhaft rote Paste.

Permanentrot 4 B (A)[1]) (Lithorubin B [B]) aus diazotierter p-Toluidin-o-sulfonsäure und β-Oxynaphtoësäure. Gelbrote Paste oder lebhaft rotes Pulver.

Lackbordeaux B i. T. (H)[1]) aus diazotierter Naphtylaminsulfonsäure und β-Oxynaphtoësäure. Bordeauxrote Paste.

Grenat en pâte (S) ist eine ziegelrote fein krystallinische 10 proz. Paste, die in Wasser ziemlich schwer mit ziegelroter Farbe löslich ist. Durch Salzsäure entsteht in der wäßrigen Lösung ein eosinroter Niederschlag; Natronlauge färbt mehr blaurot. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine blaurote Lösung, die beim Verdünnen einen eosinroten Niederschlag fallen läßt.

Unter Säurezusatz erhält man auf Seide und Wolle direkt granatrote Nuancen; von besonderem Wert sind aber die mehr blauroten, äußerst walk- und lichtechten Färbungen auf Chromsud. bzw. die Chromlacke, die man durch Nachsieden der direkten Seide- und Wollfärbung mit Fluorchrom erhält.

Alizaringelb F S bildet sich durch Kuppeln von diazotiertem Fuchsin mit Amidosalicylsäure. Das Handelsprodukt stellt eine 20 proz. Paste dar, die Seide und Wolle direkt lebhaft gelb, mit Chrom gebeizte Baumwolle messinggelb anfärbt. Durch Zinnsalz wird der Farbstoff in Fuchsin und Salicylsäure gespalten.

4. Dioxynaphtalinazofarbstoffe.

Azofuchsin B (By), aus Diazotoluol und Dioxynaphtalinsulfonsäure S, ist ein schwarzbraunes Pulver, das sich in Wasser mit blauroter Farbe auflöst. Salzsäure macht die Lösung rot und erzeugt einen rotbraunen Niederschlag; durch Natronlauge wird die Lösung blauer. Konz. Schwefelsäure gibt eine violette Lösung, die beim Verdünnen bläulichrot wird.

Azofuchsin G (By) entsteht durch Kombination von p-Diazobenzolsulfonsäure und Dioxynaphtalinsulfonsäure S. Ist ein rotbraunes, in Wasser mit blauroter Farbe sich lösendes Pulver; Salzsäure macht gelber, Natronlauge blauer. Konz. Schwefelsäure erzeugt eine violette Lösung, die beim Verdünnen blaurot wird.

---

[1]) Dr. Rupert Staeble: Die neueren Farbstoffe der Pigmentfarben-Industrie. Julius Springer. Berlin 1910. S. 110, 111, 112, 113.

Azosäureviolett 4 R (By) stellt ein dunkelbraunes Pulver dar und gehört wahrscheinlich wie die drei folgenden auch in diese Gruppe. Die wäßrige Lösung ist rot und wird durch Salzsäure blauer. Natronlauge erzeugt eine lösliche orangerote Fällung. Konz. Schwefelsäure gibt eine violettrote Lösung.

Rot G für Seide (B). Das Handelsprodukt ist ein rotes Pulver, das sich in Wasser mit orangeroter Farbe auflöst. Beim Erkalten gelatiniert die Lösung. Die alkoholische Lösung ist orangefarbig. Mit Salzsäure entsteht in der wäßrigen Lösung ein gelatinöser brauner Niederschlag. Überschüssige Natronlauge fällt die Lösung unvollständig. In konzentrierter Schwefelsäure ist der Farbstoff mit fuchsinroter Farbe löslich; bei Verdünnen entsteht ein schmutzigbrauner Niederschlag. Die wäßrige Lösung wird durch Zinnsalz und Salzsäure bei Siedhitze entfärbt.

Seide wird aus gebrochenem Bastseifenbad lebhaft rot gefärbt.

Rot R für Seide (B) färbt Seide blaustichiger und reiner als Roccellin. Stellt ein rotbraunes Pulver dar, das in kaltem Wasser wenig, in heißem Wasser mit kirschroter Farbe löslich ist. Aus der heißen Lösung scheiden sich beim Erkalten Krystalle aus. Die alkoholische Lösung besitzt rote Farbe. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen braunen Niederschlag. Natronlauge macht die Lösung dunkler und rotviolett. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine violettrote Lösung; beim Verdünnen mit Wasser bildet sich ein brauner Niederschlag.

Durch Erhitzen mit Zinnsalz und Salzsäure tritt Entfärbung ein.

Azosäurecarmin B (H) ein braunes Pulver, das in Wasser leicht mit blaustichigroter Farbe löslich ist. Weder Salzsäure noch Natronlauge verändern die wäßrige Lösung. Konzentrierte Schwefelsäure liefert eine gelblichbraune Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser blaustichigrot wird. Färbt Wolle aus saurem Bad ähnlich dem Azofuchsin und egalisiert gut.

Roxamin (D). aus Diazonaphtalinsulfonsäure und 2,7-Dioxynaphtalin. Ist ein ziegelrotes Pulver, das sich in Wasser mit scharlachroter Farbe auflöst. Salzsäure bewirkt keine Veränderung, während Natronlauge dunkler macht. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine tiefviolette Lösung. Soll als Orseille-Ersatz dienen.

Chromazonrot (G) ist das Natriumsalz von Benzaldehydazodioxynaphtalindisulfonsäure und färbt Wolle aus saurem Bade in brillanten weinroten Nuancen.

Chromazonblau (G) ist das Natriumsalz des Äthylphenylhydrazons der Benzaldehydazodioxynaphtalindisulfonsäure. Gibt auf chromgebeizter Wolle sehr walk- und säureechte blaue Färbungen.

Chromotropfarben (H) werden durch Kombination verschiedener Diazoverbindungen mit Chromotropsäure (1,8-Dioxynaphtalin-3,6-disulfonsäure) dargestellt und können mit oder ohne Beizen gefärbt werden. Behandelt man die in saurem Bade hergestellten mehr oder weniger blaustichigroten Wollfärbungen mit Kaliumbichromat, so gehen sie

in dunkelblau bis schwarz über, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Direkte Färbung	Mit $K_2Cr_2O_7$ behandelt
Chromotrop 2 R	Cochenillescharlach	Marineblau
- 2 B	Blaustichig Scharlach	Schwarzblau
- 6 B	Fuchsinrot	Grau
- 8 B	Fuchsinrot blaustichig	Grauschwarz
- 10 B	Violett	-
- F B	Karmoisin	Purpurblau

Viktoriaviolett 4 B S entsteht durch Abspalten des Acetylrestes im Chromotrop 6 B oder durch alkalische Reduktion von Chromotrop 2 B. Ist ein graugrünes Pulver, das sich in Wasser mit dunkelvioletter Farbe löst: durch Zusatz von Salzsäure wird die Färbung gelbrot, ebenso durch Natronlauge. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine blaurote Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser gelbrote Flocken ausgeschieden werden.

Ähnliche Verbindungen liegen vor im **Viktoriaviolett 8 B S** und **Azosäureblau B.**

Diamantschwarz P V (By), wahrscheinlich aus o-Amidophenolsulfonsäure und 1,5-Dioxynaphtalin, ist gegen andere Diamantschwarzmarken (Disazofarbstoffe) farbschwach, zeigt dagegen bessere Dekaturechtheit und günstigere Überfärbbarkeit.

5. Amidonaphtolazofarbstoffe.

Lanacylfarben (C) sind echte Monoazofarbstoffe, die aus diazotierten Peri-Amidonaphtolsulfonsäuren und sekundärem α-Naphtylamin bzw. $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol dargestellt werden. Färben Wolle aus saurem Bade in alkali-, säure- und lichtechten Tönen an.

Lanacylviolett B wird aus $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfonsäure und sekundärem α-Naphtylamin (Äthyl-α-Naphtylamin) dargestellt; ist ein schwarzbraunes Pulver, das sich in Wasser mit violettroter Farbe auflöst. Salzsäure macht die Farbe röter, Natronlauge hellponceaufarbig. In konzentrierter Schwefelsäure ist der Farbstoff mit grünlichblauer Farbe löslich. Eine lebhaftere und etwas blauere Nuance liefert **Lanacylviolett B F.**

Lanacylblau R löst sich in Wasser mit rotvioletter Farbe, verhält sich im übrigen dem vorigen ähnlich.

Lanacylblau B B (Indigoersatz) ist das Kombinationsprodukt aus diazotierter $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfonsäure und $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol. Löst sich in Wasser mit violetter Farbe; Salzsäure und Natronlauge machen die Farbe röter. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine grünblaue Lösung.

Lanacylmarineblau ist in Wasser mit blauvioletter Farbe löslich; Natronlauge macht die Färbung der wäßrigen Lösung rotviolett,

Salzsäure ist ohne Einwirkung. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine grüne Lösung.

Lanafuchs n SB [1]) ist ein dunkelrotes Pulver, das sich in Wasser und in Alkohol mit karmoisinroter Farbe auflöst. Die wäßrige Lösung wird durch Salzsäure nicht verändert. Natronlauge macht sie dagegen braun. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine dunkelkarmoisinrote Lösung.

Die Marke S G [1]) zeigt ähnliche Eigenschaften, gibt jedoch gelbstichigeres Rot als die Marke S B.

6. Tetrazofarbstoffe.

Amidoazobenzol und seine Homologen besitzen vermöge der in ihnen enthaltenen Amidogruppe die Fähigkeit, bei der Behandlung mit salpetriger Säure in Diazoverbindungen überzugehen, die sich wie das Diazobenzol und seine Homologen mit Phenolen usw. zu Farbstoffen verein gen. Die entstehenden Farbstoffe enthalten demnach die Azogruppe (N = N) zweimal. Hauptsächlich die mit β-Naphtol und dessen Sulfonsäuren dargestellten Farbstoffe sind von technischer Wichtigkeit.

Biebricher Scharlach (Neurot L, Kaiserscharlach, Ponceau B usw.) wird aus einem Gemisch von diazotierter Amidoazobenzolmono- und -disulfonsäure und β-Naphtol dargestellt und ist ein rotbraunes Pulver, das sich in Wasser mit gelbroter Farbe auflöst. Zusatz von Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen dunkelroten, flockigen Niederschlag, Natronlauge gibt braune Flocken. Die Kalksalze beider Sulfonsäuren sind unlöslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine schön grüne Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser durch Violett in Rot übergeht. Dabei tritt schließlich eine braune Fällung ein. Behandelt man eine schwach alkalische Lösung des Körpers mit Zinkstaub oder Natriumamalgam, so wird nur das Naphtol als Amidonaphtol abgespalten, und es entsteht wieder Amidoazobenzolsulfonsäure.

Wolle und Seide werden in saurem Bade schön cochenillerot angefärbt.

Crocein-Scharlach 3 B. Unter dieser Bezeichnung kommt eine isomere Disulfonsäure in den Handel, die durch Kombination der α-Monosulfonsäure des β-Naphtols mit der Monosulfonsäure des Diazoazobenzols dargestellt wird. Das Natronsalz des Croceins bildet ein scharlachrotes krystallinisches Pulver, das sich mit schön roter Farbe sehr leicht in Wasser löst. Durch Zusatz von Salzsäure wird daraus die Säure (oder vielleicht ein saures Salz) in Form fast schwarzer, grünschillernder Krystalle abgeschieden. Konzentrierte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe, die beim Verdünnen in Rot übergeht.

Durch Alaun werden die Farbstofflösungen nicht gefällt. (Unterschied vom Biebricher Scharlach.) Chlorbaryum erzeugt in der Lösung

---

[1]) Leiten sich vom Acetyl-p-phenylendiamin ab und enthalten als Komponenten Naphtoldisulfonsäuren (Chem.-Ztg. **24**, 493; 1900).

des Natronsalzes einen Niederschlag, der sich beim Kochen in schwarze, gänzlich unlösliche Krystallblättchen verwandelt. Das Crocein erzeugt eine etwas gelblichere Nuance als das Biebricher Scharlach.

Durch Anwendung anderer Sulfonsäuren des Naphtols läßt sich eine Anzahl verschiedener Farbstoffe herstellen.

Handelsname:	Aus Diazoverbindung von:	und Komponente:
Brillant-Crocein	Amidoazobenzol	β-Napthol-6.8-disulfonsäure
Croceinscharlach 7 B	Amidoazotoluolsulfonsäure	β-Naphtolsulfonsäure B
Croceinscharlach O extra	Amidoazobenzoldisulfonsäure	β-Naphtolsulfonsäure B
Echtscharlach B	Amidoazobenzolsulfonsäure	β-Naphtolsulfonsäure S
Echtponceau 2 B	Amidoazobenzoldisulfosäure	β-Naphtoldisulfonsäure R
Bordeaux G	Amidoazotoluolsulfonsäure	β-Naphtolsulfonsäure S
Bordeaux B X	Amidoazoxyloldisulfonsäure	β-Naphtol
Erythrin X	Amidoazobenzol	β-Naphtoltrisulfonsäure
Crocein B	Amidoazobenzol	α-Naphtoldisulfonsäure Sch
Crocein 3 B	Amidoazotoluol	α-Naphtoldisulfonsäure Sch

Tuchrot. Hierher zählen Farbstoffe, die unter der Bezeichnung „Tuchrot" im Handel zu finden sind und teils zum Färben auf ungebeizte, teils auf chromgebeizte Wolle angewendet werden. Z. B.

Handelsbezeichnung:	Aus Diazoverbindung von:	Und Komponente:
Tuchrot G (By)	Amidoazobenzol	α-Naphtolsulfonsäure NW
Tuchrot B	Amidoazotoluol	α-Naphtolsulfonsäure NW
Tuchrot 3 G (By)	Amidoazotoluol	β-NaphtylaminsulfonsäureBr
Tuchrot 3 B (By)	Amidoazotoluol	Äthyl-β-Naphtylamin-δ-sulfonsäure
Tuchrot G (O)	Amidoazotoluol	β-Naphtolsulfonsäure S
Tuchrot B (O)	Amidoazotoluol	β-Naphtoldisufonsäure R
Tuchrot G (K)	Amidoazobenzolsulfonsäure	β-Naphtol
Tuchscharlach R	Amidoazotoluolsulfonsäure	β-Naphtol

Walkorange (Dl) entsteht aus Diazoazobenzolsulfonsäure und Salicylsäure, färbt chromgebeizte Wolle orangerot und stellt ein in Wasser lösliches Pulver dar. Salzsäure erzeugt einen graugelben, Natronlauge einen dunkelroten Niederschlag; konzentrierte Schwefelsäure gibt eine violette Lösung.

Azoschwarz. Unter dieser Bezeichnung kommen Produkte in den Handel, die durch Einwirkung von diazotierten Amidoazonaphtalinsulfonsäuren (oder Amidonaphtalinoazobenzolsulfonsäuren usw.) auf Naphtolsulfonsäuren, Naphtylaminsulfonsäuren, Phenyl-α-Naphtylamin usw. dargestellt werden und eine starke Verwendung in der Wollfärberei finden.

Die hier in Betracht kommenden Amidoazosulfonsäuren werden durch Kombination der diazotierten Amidosulfonsäure (β-Naphtylamin-α-monosulfonsäure, β-Naphtylamindisulfonsäure G usw.) mit α-Naphtylamin

(oder Amidonaphtoläther) dargestellt. Die hierher gehörigen Produkte leiten sich somit vom Amidoazonaphtalin und seinen Analogen ab; sie sind Tetrazofarbstoffe, welche Naphtylamin in „Mittelstellung" enthalten. Solche Farbstoffe sind:

Handelsname:	Diazotieren von:	Kuppeln mit	Zwischenprodukt Diazotieren und Kuppeln mit:
Naphtolschwarz B (C)	β-Naphtylamin-γ-disulfonsäure	α-Naphtylamin	β-Naphtoldisulfonsäure R
Naphtolschwarz 6 B (C)	α-Naphtylamindisulfonsäure	id.	id.
Azoschwarz O (H)	β-Naphtylaminmono-(bzw. di-)sulfonsäure	id.	id.
Naphtylaminschwarz D (C)	α-Naphtylamindisulfonsäure	α-Naphtylamin	α-Naphtylamin
Blauschwarz B (B)	β-Naphtylaminmonosulfonsäure	id.	β-Naphtoldisulfonsäure R
Jetschwarz (By)	Amidobenzoldisulfonsäure	id.	Phenyl-α-Naphtylamin
Diamantschwarz (By)	Amidosalicylsäure	id.	α-Naphtolsulfonsäure 1,4
Viktoriaschwarz B (By)	Sulfanilsäure	id.	Dioxynaphtalinsulfonsäure S
Echtviolett rötlich (By)	id.	id.	β-Naphtolsulfonsäure S
Echtviolett bläulich (By)	p-Toluidinsulfonsäure	id.	id.
Anthrazitschwarz B (C)	α-Naphtylamindisulfonsäure	id.	Diphenyl-m-Phenylendiamin
Biebricher Patentschwarz RO, BO, 6 BO, 4 RN (K)	?	Clèvesche α-Naphtylaminsulfosäuren 1,6 und 1,7	?
Anthracensäureschwarz (C)	?	id.	?
Wollschwarz	Amidoazobenzolsulfonsäure	Tolyl-α-naphtylamin	—

Hierher zu zählen sind wahrscheinlich die folgenden Farbstoffe, die wohl ähnlich den obigen zusammengesetzt sein dürften.

Patentschwarz (B), ein Säurefarbstoff, der als Blauholzersatz empfohlen wird.

Chrompatentschwarz T G, T B, T, T R (K) sind Wollfarbstoffe, die sauer gefärbt und mit $1\frac{1}{2}$ proz. Kaliumbichromat nachbehandelt werden.

Diaminogenschwarz (C), aus 1,4-Acetyldiamidonaphtalin-7-sulfonsäure, α-Naphtylamin und Amidonaphtolsulfonsäure G und nachherigem Verseifen.

Diaminogenblau G G (Ersatz für Küpenindigo), ähnlich dem vorigen, aber an letzter Stelle 2,6-β-Naphtoldisulfonsäure, und

Diaminogenblau G. an letzter Stelle β-Naphtoldisulfonsäure R.

Azosäureschwarz T L extra (H). Rotbraunes, in Wasser mit schwarzvioletter Farbe lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen orangeroten Niederschlag. Natronlauge führt die Farbe der Lösung in Braunviolett über; Zinnsalz und Salzsäure bewirken Reduktion; konzentrierte Schwefelsäure gibt eine gelblichrote Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser gelblichbraun wird. Ist in Alkohol schwer löslich. Das Handelsprodukt ist eine Mischung eines schwarzblauen, grünen, violettblauen und orangen Farbstoffes. Wolle wird in saurem Bade unter Zusatz von Natriumsulfat schwarz gefärbt.

Schwarz für Wolle N 4 B (By) stellt ein schwarzes, in kaltem Wasser mit schwarzvioletter Farbe lösliches Pulver dar und besteht aus dem Gemisch eines rötlichschwarzen und eines grünlichblauen Farbstoffes. Salzsäurezusatz bewirkt einen blauschwarzen Niederschlag; Natronlauge macht die Lösung blau. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine grünlichschwarze Lösung; Wasser erzeugt darin einen schwarzblauen Niederschlag. Färbt Wolle in einem mit Glaubersalz und Essigsäure versetzten Bade in blauschwarzen Tönen, die dem Blauholzschwarz ähnlich sind. Die Färbungen können mit Zinnsalz und mit Zinkstaub weiß geätzt werden.

Nerolschwarz B und B B (A) sind schwarzblaue Pulver, die in warmem Wasser mit violettschwarzer bzw. bläulichviolettschwarzer Farbe löslich sind. Salzsäure erzeugt in den Lösungen einen blauschwarzen, Natronlauge einen violettschwarzen Niederschlag. Mit konzentrierter Schwefelsäure bilden sich grünblaue Lösungen, die beim Verdünnen mit Wasser rötlichblau, zuletzt schwarzblau werden. B ist eine Mischung von B B und einem Orange und gibt deshalb ein Schwarz, das weniger blaustichig ist. Dienen zum Färben der Wolle. Gefärbt wird in Gegenwart von Glaubersalz und Essigsäure. Die Färbungen zeichnen sich durch hohe Waschechtheit aus.

Wollschwarz (NF) ist ein dem Naphtolschwarz analoger Farbstoff, der H-Säure als letzte Komponente enthält. Färbt Wolle am besten aus essigsaurem Bad. Ist ein violettschwarzes Pulver, das sich schon leicht im kalten Wasser mit schwarzvioletter Farbe auflöst. Salzsäure und Natronlauge erzeugen in der wäßrigen Lösung violettschwarze Niederschläge, Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine grünlichschwarze Lösung.

Halbwollschwarz B und R (By) sind braunschwarze Pulver, die sich mit blauschwarzer Farbe in Wasser lösen. Natronlauge erzeugt einen schwarzblauen, Salzsäure einen blauschwarzen bzw. schwarzvioletten Niederschlag. Die Farbstoffe lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe. Halbwolle färbt sich gleichmäßig in neutralem, glaubersalzhaltigem Bad. Die Marke B gibt ein tiefes Schwarz, die Marke R ein rotstichiges Schwarz.

Diamantschwarz 2 B (By) scheint ein Gemisch aus einem violettschwarzen und einem blaugrünen Farbstoff zu sein und stellt ein schwarzes, in Wasser leicht mit dunkelblauer Farbe lösliches Pulver dar.

Natronlauge bewirkt in der wäßrigen Lösung keine Änderung; Salzsäure erzeugt darin einen dunkelblauen Niederschlag. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit grünstichig blauschwarzer Farbe; beim Verdünnen entsteht ein blauschwarzer Niederschlag.

Färbt Wolle in Gegenwart von Glaubersalz, Essigsäure und etwas Bichromat bläulichschwarz.

Dianilschwarz H W (H) ist im besonderen zum Färben von gemischtem Fasermaterial bestimmt. Halbwolle wird aus kurzem Bad bei 90°—100° mit 20—20 % Glaubersalz gefärbt; Halbseide aus einem Bade von Seife, Soda und Kochsalz. Ist ein bläulichgraues Pulver, das sich in kaltem Wasser mit blauschwarzer Farbe löst. Natronlauge macht die Lösung schwarzviolett; Salzsäure erzeugt einen schwarzblauen Niederschlag. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine grünlichschwarze Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser blau wird. und in der zuletzt ein schwarzblauer Niederschlag entsteht.

Kupferblau B (H) färbt Wolle in Gegenwart von Kupfervitriol nach einem speziellen Verfahren in rotstichigblauen Nuancen. Stellt ein braunes, in Wasser mit violettblauer Farbe lösliches Pulver dar. Salzsäure macht die Lösung gelbrot; Natronlauge erzeugt einen blauroten Niederschlag. Die violette Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird durch Hinzufügen von Wasser violett, dann gelbrot, dann blaurot.

Kupferschwarz S (H) ist Kupferblau B, das mit Gelb abgetönt ist.

Toluylenschwarz G, Halbwollschwarz B und T (O), **Palatinschwarz 4 B** (B) (Chem.-Ztg. 24, 493; 1900) (aus Sulfanilsäure, α-Naphtylamin- und Amido-Naphtolsulfonsäure).

Janusfarben (H) sind eine Gruppe stark basischer Azofarbstoffe, die sich durch eine ausgesprochene Verwandtschaft zu den tierischen wie vegetabilischen Fasern auszeichnen und sich deshalb in erster Linie zum Färben von halbwollenen Garnen und Geweben in einem Bade am besten unter Zusatz von Glaubersalz und Schwefelsäure empfehlen. Auf vegetabilische Fasern können sie auch mit Tannin und Antimon in Form von sehr seifen- und kochechten Lacken fixiert werden. Sie können auch auf ungebeizte Baumwolle gefärbt und durch Nachbehandlung mit einem Tannin, Antimonsalz und Säure enthaltenden Bade in die echten Tannin-Antimonlacke übergeführt werden.

Die gelben, roten und braunen Farbstoffe sind Derivate von Amidoammonium- und Amidobenzylaminverbindungen, die blauen und grünen Azoderivate verschiedener Safranine (verwandt mit Indoin, siehe weiter unten) und finden sich unter folgenden Benennungen im Handel:

Janusgelb R; Janusbraun R und B; Janusrot B; Janusbordeaux B; Janusgrau B (aus Diazosafranin und Phenol,) scheint identisch zu sein mit Diazinschwarz (K); Janusblau R und G; Janusdunkelblau B und R; Janusgrün B und G (aus Diazosafranin und Dimethylanilin), identisch mit Diazingrün (K).

7. Tetrazofarbstoffe aus Benzidin und seinen Analogen.

Vom Benzidin und den homologen bzw. analogen Basen leiten sich zahlreiche Azofarbstoffe ab, die die Eigenschaft besitzen, ungebeizte Baumwolle anzufärben. Die erhaltenen Färbungen sind meist sehr echt gegen Seife; geringer ist bei vielen die Lichtechtheit; manche werden durch Säuren in auffallender Weise modifiziert.

Chrysamin G bildet sich beim Kuppeln von Tetrazodiphenyl mit 2 Mol. Salicylsäure und stellt ein gelbbraunes Pulver oder eine Paste dar. Ist in Wasser sehr schwer löslich; in der wäßrigen Lösung erzeugt Salzsäure einen braunen Niederschlag; Natronlauge gibt eine rotbraune Färbung. Mit Schwefelsäure bildet sich eine rotviolette Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser ein brauner Niederschlag ausfällt. Baumwolle wird mit 10 proz. phosphorsauren Natron und 2½ proz. Seife gelb gefärbt.

Chrysophenin entsteht durch Äthylierung des Brillantgelb und bildet ein orangegelbes Pulver, das in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht mit rotgelber Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen braunen Niederschlag; Zusatz von Natronlauge macht die Färbung gelb und bewirkt das Auftreten oranger Flocken. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine rotviolette Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser blaue Flocken präzipitiert werden.

Baumwolle wird aus einem Kochsalz- und Seifenbad gefärbt, Wolle kann aus alkalischem oder saurem Bade gefärbt werden.

Pyraminorange 3 G (B) ist ein orangebraunes Pulver, das in kaltem Wasser schwer, besser in warmem Wasser mit orangegelber Farbe löslich ist. Natronlauge erzeugt in der wäßrigen Lösung einen orangegelben, Salzsäure einen braunen Niederschlag. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine braungelbe Lösung; auf Zusatz von Wasser tritt ein bläulichroter Niederschlag auf, der zuletzt gelblichbraune Farbe annimmt. Wird mit Glaubersalz und Soda gefärbt und ist speziell zum Färben von Baumwolle bestimmt.

Weitere, die Baumwolle direkt gelb bis braun färbende Erzeugnisse sind:

Diamingelb A; Diaminechtgelb B; Diaminorange G und B; Baumwollbraun A. N, 3 G; Diaminbraun N, B; Diazobraun; Kolumbiagelb; ferner:

Handelsprodukt	Entstanden durch Diazotieren von:	und Kombinieren mit:
Kongogelb	Benzidin	1 Mol. Phenol 1 - Sulfanilsäure
Chrysamin R	Tolidin	2 - Salicylsäure
Kresotingelb G	Benzidin	2 - Kresotinsäure
Kresotingelb R	Tolidin	2 - id.
Diamingelb N	Äthoxybenzidin	1 - Salicylsäure } nach der Kuppelung 1 - Phenol } äthylieren
Benzoorange	Benzidin	1 - Salicylsäure 1 - Naphtionsäure

Handelsprodukt	Entstanden durch Diazotieren von:	und Kombinieren mit:
ToluylenorangeG	Tolidin	1 Mol. Kresotinsäure
		1 - m-Toluylendiaminsulfonsäure
- R	id.	2 - id.
- RR	Toluylendiamin-sulfonsäure	2 - β-Naphtylamin
Pyraminorange	Benzidindisulfonsäure	2 - Nitro-m-phenylendiamin
Alkaligelb R	Benzidin	1 - Salicylsäure
		1 - Dehydrothio-p-toluidinsulfonsäure
Carbazolgelb	Diamidocarbazol	2 - Salizylsäure
Brillantgelb	Diamidostilben-disulfonsäure	2 - Phenol
Hessischgelb	id.	2 - Salicylsäure
Diamingoldgelb	1,5-Naphtylen-diamindisulfonsäure	2 - Phenol (nach der Kuppelung äthylieren)
Baumwollgelb G	p-Amido-acetanilid	Salicylsäure (nach dem Kuppeln verseifen und mit Phosgen behandeln)
Tuchorange	Benzidin	1 Mol. Salicylsäure
		1 - Resorcin
Tuchbraun, rötlich	id.	1 - Salicylsäure
		1 - α-Naphtolsulfonsäure NW
Tuchbraun, gelblich	id.	1 - Salicylsäure
		1 - 2,7-Dioxynaphtalin
Diamantflavin G	id.	1 - Salicylsäure (das Zwischenprodukt wird verkocht)
Diaminbraun V	id.	1 - Amidonaphtolsulfonsäure G (alkalisch)
		1 - m-Phenylendiamin
Helgolandgelb	Diamidodiphenyl-thioharnstoff	2 - Phenol
Diaminkatechu	Naphtylendiamin	2 - α-Naphtylamindisulfonsäure

Kongorot entsteht aus 1 Mol. Benzidin und 2 Mol. Naphtionsäure. Die freie Sulfonsäure besitzt eine braune Farbe; ihre Salze sind rot gefärbt. Das Handelsprodukt stellt ein rotbraunes Pulver dar, das sich in Wasser mit rotbrauner Farbe auflöst. Salzsäure erzeugt einen blauen, verdünnte Essigsäure einen blauvioletten Niederschlag. Mit Natronlauge entsteht ein roter Niederschlag, der in Wasser löslich ist. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit blauer Farbe, Baumwolle wird aus einem Bad mit Seife und Kochsalz oder Glaubersalz direkt rot gefärbt. Die rote Farbe wird selbst durch verdünnte Säuren in eine blaue verwandelt. Das gebläute Kongorot ist äußerst empfindlich gegen Alkalien. Anhaltendes Waschen mit Brunnenwasser genügt schon, um die rote Farbe wiederherzustellen. Ebenso wird die blaue Farbe durch Anilin gerötet (Anwendung des Kongorotes zum Titrieren von Anilin s. S. 606).

Benzopurpurin 4 B, aus 1 Mol. Tolidin und 2 Mol. Naphtionsäure. Ist dem Kongo ähnlich, aber weniger säureempfindlich und stellt ein braunes, in Wasser mit braunroter Farbe lösliches Pulver dar. Verhält sich im übrigen ähnlich dem vorigen.

Deltapurpurin 5 B bildet sich aus 1 Mol. Tolidin und 2 Mol. roher Deltasäure. Ist ebenfalls weniger säuerempfindlich als Kongo. Stellt ein Gemisch dar aus Diaminrot B und 3 B, sowie von Benzopurpurin B.

Diaminrot 10B (C) färbt Baumwolle unter Zusatz von 2 % Soda und 20 % Glaubersalz karmoisinrot. Wird mit konz. Schwefelsäure schwarzblau; Salzsäure macht olivengrün; Natronlauge bewirkt keine Änderung.

Anthracenrot bildet sich durch Kuppeln von o-Nitrotetrazodiphenyl mit 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. Naphtolsulfonsäure NW. Das Handelsprodukt stellt ein braunrotes Pulver dar, das in kaltem Wasser schwer, leichter mit roter Farbe in heißem löslich ist. Natronlauge bewirkt in der wäßrigen Lösung keine Veränderung, während darin durch Salzsäure rote Flocken gefällt werden. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine karmoisinrote Lösung, in der beim Verdünnen mit Wasser ein braunroter Niederschlag auftritt. Eignet sich nicht zum Färben von Baumwolle, dagegen gut zum Färben von ungebeizter oder mit Chrom gebeizter Wolle.

Salicinrot 2 G, G und B (K). Sind braune (2 G), rotbraune (G) oder grünschwarze (B) Pulver, die schon in kaltem Wasser mit gelblichroter oder blauroter Farbe löslich sind. Salzsäure erzeugt in einer konzentrierten Lösung einen rotbraunen Niederschlag, der sich auf Zusatz von viel Wasser wieder auflöst. Natronlauge gibt gelblichbraune, (2 G) oder gelbstichigrote (G) oder blaustichigrote Lösungen. Mit konz. Schwefelsäure entstehen kirschrote oder violette (B) Lösungen. Färben Wolle mit 10 % Glaubersalz und 2 % Schwefelsäure in gelblich- bis bläulichroten Tönen an. Durch Nachbehandlung mit 1 % Bichromat oder 1 % Fluorchrom (auf dem gleichen Bade) erhält man walkechte, aber nicht mehr so lebhafte Färbungen. Die Marke B ist dargestellt aus Nitrobenzidin, 1 Mol. Salicylsäure u. 1 Mol. β-Naphtol und nachträgliches Sulfonieren (Chem.-Ztg. 24, 493; 1900).

St. Denis-Rot (Rosophenin; Dianthinrot 6 B) aus Diamidoazoxytoluol und 2 Mol. α-Naphtolsulfonsäure NW. Das Handelsprodukt ist ein rotes Pulver, das in Alkohol wenig, in Wasser mit roter Farbe löslich ist. In der wäßrigen Lösung bewirkt Salzsäure einen roten, Natronlauge einen ziegelroten Niederschlag. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine rote Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser der Farbstoff als roter Niederschlag ausfällt.

Wird von Baumwolle nicht so leicht aufgenommen wie die Benzidinfarben. Es wird in natronlaugehaltigem Bade gefärbt.

Tronarot G G, 3 B und 7 B sind dem St. Denisrot verwandt.

Handelsprodukt:	Entstanden durch Diazotieren von:	und Kombinieren mit:
Diaminechtrot F	Benzidin	1 Mol. Salicylsäure
		1 - Amidonaphtolsulfonsäure G
Diaminscharlach B	id.	1 - Phenol
		1 - Naphtoldisulfonsäure G (nach dem Kuppeln äthylieren)
Benzopurpin B	Tolidin	2 - β-Naphtylaminsulfonsäure Brönner
id. 6B	id.	2 - α-Naphtylaminsulfosäure L

Handelsprodukt:	Entstanden durch Diazotieren von:	und Kombinieren mit:
Diaminrot B	Tolidin	1 Mol. β-Naphtylaminsulfonsäure F 1 - - Br
id. 3B	id.	2 - - F
Rosazurin G	id.	1 - Äthyl-β-naphtylaminsulfonsäure F 1 - β-Naphtylaminsulfosäure F
id. B	id.	2 - Äthyl-β-naphtylaminsulfonsäure F
Brillantpurpurin R	id.	1 - β-Naphtylamindisulfonsäure R 1 - Naphtionsäure
Kongo 4 R	id.	1 - - 1 Resorcin
Brillantkongo R	id.	1 - β-Naphtylamindisulfonsäure R 1 - β-Naphtylaminsulfonsäure Br
Glycinrot	Benzidin	1 - α-Naphtylglycin 1 - Naphtionsäure
Brillantkongo G	id.	1 - β-Naphtylamindisulfonsäure R 1 - Br
Rouge M	id.	1 - m-Amidophenol 1 - Naphtionsäure
Hessisch-Bordeaux	Diamidostilbendisulfonsäure	2 - α-Naphtylamin
Hessisch-Purpur N	id.	2 - β-Naphtylamin
Hessisch-Brillantpurpur	id.	2 - β-Naphtylaminsulfonsäure Br
Hessisch-Purpur B	id.	2 - eines Gemenges von β-Naphtylaminsulfonsäure Br und - F
Hessisch-Purpur D	id.	2 - - D
Rock Scarlet YS	Diamido-azoxytoluol	1 - α-Naphtolsulfonsäure NW 1 - β-Naphtol
Acid and Milling Scarlet	id.	1 - α-Naphtolsulfonsäure NW 1 - β-Naphtoldisulfonsäure R
Salmrot	p-Amidoacetanilid	Naphtionsäure (nach dem Kuppeln verseifen und mit Phosgen behandeln)
Naphtylenrot	1,5-Diamidonaphtalin	2 Mol. Naphtionsäure
Lachsrot	Diamido-diphenylthioharnstoff	2 - -
Toluylenrot (O) Dianolbrillantrot (Lev) Chlorantinrot 8 B (J)	Dichlorbenzidin	2 - β-Naphtylamin-β_2 β_3-disulfonsäure
Diaminrot NO	Äthoxybenzidin	1 - β-Naphtylaminmonosulfosäure F 1 - - Br

Braun S D P (P) ist dem Rouge de St. Denis verwandt. Löst sich in kochendem, stark alkalischem Wasser. Färbt Baumwolle unter Zusatz von 20 % Soda und 20 % Kochsalz.

Hier anzureihen sind ferner Diaminbordeaux B und S, wahrscheinlich auch **Benzorot S G** (By); ist ein braunschwarzes Pulver, das sich schon in kaltem Wasser mit blaustichigroter Farbe auflöst. Natronlauge und Salzsäure erzeugen in der wäßrigen Lösung violettrote Niederschläge. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine violettschwarze Lösung, aus der

beim Verdünnen der Farbstoff in violettbraunen Flocken gefällt wird. Färbt Baumwolle direkt am besten mit Glaubersalz und Seife in blaustichigroten Tönen (ähnlich den Geraninfärbungen).

Kongo-Korinth B bildet sich durch Kuppelung von Tetrazoditolyl mit 1 Mol. Naphtionsäure und 1 Mol. α-Naphtolsulfonsäure NW. Das Handelsprodukt stellt ein grünschwarzes Pulver dar, das in Wasser mit fuchsinroter Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen violetten Niederschlag, Natronlauge eine kirschrote Färbung. Konz. Schwefelsäure bildet eine blaue Lösung, in der beim Verdünnen mit Wasser ein violetter Niederschlag auftritt. Baumwolle wird braunviolett angefärbt.

Benzoazurin G entsteht durch Kombinieren von diazotiertem Dianisidin mit 2 Mol. α-Naphtolsulfonsäure NW. Das Handelsprodukt ist ein blauschwarzes, in Wasser mit blauvioletter Farbe lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen violetten Niederschlag, Natronlauge gibt eine rote Färbung. In konz. Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung, aus der durch Verdünnen mit Wasser ein Niederschlag erzeugt wird. Färbt Baumwolle blau. Beim Erwärmen wird die gefärbte Faser rötlich, beim Erkalten wieder blau.

Diaminblau 3 R entsteht aus Äthoxybenzidin und 2 Mol. Naphtolsulfonsäure NW. Das Handelsprodukt stellt ein schwarzes, in heißem Wasser leicht lösliches Pulver dar; ist in Alkohol schwer löslich. Die wäßrige Lösung wird durch Salzsäure nicht verändert, dagegen durch Natronlauge rotviolett. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine dunkelblaue Lösung, in der beim Verdünnen mit Wasser ein violetter Niederschlag auftritt. Ungebeizte Baumwolle wird rotstichigblau gefärbt.

Diaminreinblau (Benzoreinblau) bildet sich durch Kuppeln von diazotiertem Dianisidin mit 2 Mol. Amidonaphtoldisulfonsäure H in alkalischer Lösung. Stellt ein blauschwarzes, in Alkohol unlösliches, in Wasser mit blauer Farbe lösliches Pulver dar. Natronlauge färbt die wäßrige Lösung röter und dunkler; Salzsäure ist ohne Wirkung. In konz. Schwefelsäure ist der Farbstoff mit blaugrüner Farbe löslich. Färbt ungebeizte Baumwolle rein blau.

Analoge Farbstoffe sind: Diaminblau RW, BG; Diaminreinblau FF; Diaminbrillantblau G; Diaminneublau R und G; Chicagoblau; Chicagograu; Diaminogen B, extra; Diaminogenblau; Diazoblau; Kolumbiablau G und R; ferner:

Trisulfonviolett B (S). Ist ein dunkelbronzeglänzendes Pulver, das in Wasser leicht mit violetter Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt einen blauvioletten Niederschlag; Natronlauge macht die Lösung violettrot. Mit konz. Schwefelsäure bildet sich eine grünblaue Lösung, die beim Verdünnen einen violetten Niederschlag gibt. Mit 30 % Kochsalz aus neutralem oder schwach alkalischem Bade färbt es auf ungebeizte Baumwolle ein schönes, klares Violett; das Bad wird nur unvollständig ausgezogen; bei Zusatz von 2 % Alaun dagegen fallen die Färbungen erheblich tiefer aus. Wolle wird aus essigsaurem Bade ziemlich rot-

stichiger angefärbt als Baumwolle; auch aus neutralem Bade wird bei Halbwollfärbungen die Wolle stärker und rotstichiger gefärbt als die Baumwolle.

Trisulfonblau R (S). Dunkelbronzeglänzendes Pulver. In Wasser leicht mit blauvioletter Farbe löslich; Natronlauge macht rotviolett; Schwefelsäure gibt eine grünblaue Lösung, die beim Verdünnen durch einen violetten Niederschlag getrübt wird. Wird gefärbt wie Trisulfonviolett B und gibt dabei auf ungebeizter Baumwolle ein schönes Rotblau von Prune-Nuance; färbt wie Trisulfonviolett B aus neutralem Bade bei gemischten Geweben Wolle bzw. Seide etwas stärker und rotstichiger als Baumwolle.

Trisulfonblau B (S) stellt ein blaugraues Pulver dar, das in Wasser leicht mit reinblauer Farbe löslich ist. In der wäßrigen Lösung erzeugt Salzsäure einen blauen Niederschlag; Natronlauge macht rotviolett, H_2SO_4 grünblau, beim Verdünnen blauvioletter Niederschlag. Färbevorschrift wie für Trisulfonviolett B; liefert dabei ein lebhaftes Blau, in Nuance zwischen Diaminblau 2 B und 3 B liegend. Da es aus neutralem oder schwach alkalischem Bade Halbwolle wie Halbseide annähernd seidengleich anfärbt, so eignet sich Trisulfonblau B sehr gut zum Färben gemischter Stoffe. Der Farbstoff ist wie die beiden vorerwähnten kupferempfindlich, wobei die Nuance stark gerötet wird. Eine Behandlung in kalter Flotte mit 1—2 % Bichromat dagegen ändert die Nuance aller drei Farbstoffe kaum, macht die Färbungen aber bedeutend licht- und waschechter.

Diaminschwarz R o (C) entsteht durch Kuppelung von 1 Mol. Tetrazodiphenyl mit 2 Mol. Amidonaphtolsulfonsäure G in alkalischer Lösung. Das Handelsprodukt ist ein schwarzes Pulver, das in Wasser mit violettschwarzer Farbe, in Alkohol schwer löslich ist. Die wäßrige Lösung wird durch Natronlauge violett, Salzsäure erzeugt darin einen blauen Niederschlag. Konz. Schwefelsäure gibt eine blaue Lösung; beim Verdünnen mit Wasser tritt ein rotblauer Niederschlag auf. Ungebeizte Baumwolle wird direkt blaugrau gefärbt. Nach dem Diazotieren und Kuppeln mit geeigneten Entwicklern wie β-Naphtol und Resorcin entsteht ein sattes Schwarz.

Diaminschwarz B H aus 1 Mol. Benzidin, 1 Mol. Amidonaphtolsulfonsäure G und 1 Mol. Amidonaphtolsulfonsäure H.

β-Diaminschwarz B (C). Bläulichgraues Pulver, das sich in Wasser mit rötlichblauer Farbe leicht auflöst. Salzsäure und Natronlauge erzeugen in der wäßrigen Lösung blaue Niederschläge. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung, aus der beim Verdünnen der Farbstoff in blauen Flocken wieder ausfällt. Färbt Baumwolle direkt. Durch Diazotieren auf der Faser und Entwickeln mit β-Naphtol entsteht ein sehr wasch- und lichtechtes Blauschwarz.

Handelsprodukt:	Entstanden durch Diazotieren von:	und Kombinieren mit:	
Azoviolett	Dianisidin	1 Mol.	Naphtionsäure
		1 -	α-Naphtolsulfonsäure NW
Heliotrop B	id.	2 -	Äthyl-β-naphtylaminsulfonsäure F
Rosazurin G	Tolidin	2 -	-
id. B	id.	2 -	-
Kongo-Korinth G	Benzidin	1 -	Naphtionsäure
		1	α-Naphtolsulfonsäure NW
Heliotrop 2 B	id.	1	β-Naphtolsulfonsäure B
		1	α-Naphtholsulfonsäure Sch
Kongoviolett	id.	2 -	β-Naphtolsulfonsäure B
Azoorsellin	id.	2	α-Naphtolsulfonsäure NW
Diaminviolett N	id.	2 -	Amidonaphtolsulfonsäure G (in saurer Lösung)
Oxaminviolett	id.	2 -	β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfonsäure (in alkalischer Lösung)
Glycinkorinth	id.	2 -	Naphtylglycin
Hessisch-Violett	Diamidostilbendisulfonsäure	1 -	α-Naphtylamin
		1 -	β-Naphtol
Diaminblau B B	Benzidin	2 -	Amidonaphtoldisulfonsäure H (in alkalischer Lösung)
Azoblau	Tolidin	2 -	α-Naphtolsulfonsäure NW
Diaminblau B X	id.	1 -	-
		1	Amidonaphtoldisulfonsäure H (in alkalischer Lösung)
id. 3 B	id.	2 -	Amidonaphtoldisulfonsäure H (in alkalischer Lösung)
Oxaminblau R	id.	1 -	α-Naphtolsulfonsäure NW
		1 -	β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfonsäure (in alkalischer Lösung)
Benzoazurin 3 G	Diasinidin	2 -	α-Naphtolsulfonsäure C
Brillantazurin 5 G	id.	2 -	Dioxynaphtalinsulfonsäure S
Direktblau B	id.	1 -	α-Naphtholsulfonsäure NW
		1 -	Dioxynaphtoemonosulfonsäure
Diaminblau B	Äthoxybenzidin	1	β-Naphtoldisulfonsäure δ
		1 -	α-Naphtolsulfonsäure NW
Glycinblau	Benzidinsulfon	2 -	α-Naphtylglycin
Naphtylblau 2 B	Benzidindicarbonsäure	2 -	Benzoyl-1-amido-8-naphtol-5-monosulfonsäure
Direktgrau R	Benzidin	2	Dioxynaphtoesulfonsäure
Azoschwarzblau	Tolidin	1 -	m-Oxydiphenylamin
		1 -	Amidonaphtolsulfonsäure H
Azomauve B	id.	1 -	α-Naphtylamin
		1 -	Amidonaphtolsulfonsäure H (in alkalischer Lösung)
Direktblau R	id.	1 -	β-Naphtolsulfonsäure NW
		1 -	Dioxynaphtoesulfonsäure
Direktgrau B	id.	2 -	-
Diaminblauschw. E	Äthoxybenzidin	1 -	β-Naphtoldisulfonsäure δ
		1	Amidonaphtolsulfonsäure G (in alkalischer Lösung)
Diaminschwarz B o	id.	2	Amidonaphtolsulfonsäure G (in alkalischer Lösung)

Handelsprodukt:	Entstanden durch Diazotieren von:	und Kombinieren mit:
Violettschwarz	Acetanilid	1 Mol. α-Naphtolsulfonsäure NW (Abspalten der Acetylgruppe, Diazotieren des Zwischenproduktes und Kombinieren mit 1 Mol. α-Naphtylamin)
Diazoschwarz	Benzidin	2 - α-Naphtylaminsulfonsäure L
Diazobrillantschwarz	Tolidin	2 - -
Diazurin	Dianisidin	2 - -

Ferner: Diaminschwarz BH; Diamintiefschwarz SS, OO; Diaminschwarzblau B; Oxydiamintiefschwarz N, NR, SOOO; Diazoblauschwarz RS; Direkttiefschwarz R, T; Direktblauschwarz B; Kolumbiaschwarz; Njanzaschwarz; Taboraschwarz; Sambesischwarz BR.

Sambesi-Indigoblau R (A). Dunkelviolettes Pulver, das sich in Wasser mit violettschwarzer Farbe auflöst. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen blauen, Natronlauge einen schwarzvioletten Niederschlag. Mit konzentrierter Schwefelsäure bildet sich eine grünlichblaue Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser der Farbstoff als blauer Niederschlag ausfallt. Färbt Baumwolle direkt und erzeugt darauf durch Diazotieren und Entwickeln mit β-Naphtol ein etwas rotstichiges wasch-, säure- und alkaliechtes Dunkelblau.

Rosanthrene O, R, A, B, CB (J) sind Diazotierungsfarbstoffe mit lebhafter türkischrotähnlicher Nuance von guter Wasch- und Säureechtheit. Sie werden mit Glaubersalz, Soda und Seife gefärbt, diazotiert und mit β-Naphtol entwickelt. Ihre Darstellung erfolgt durch Kuppeln von Diazoverbindungen mit m-Amidobenzoyl-Amidonaphtolsulfonsäuren.

Sulfonazurin entsteht aus Benzidinsulfondisulfonsäure und 2 Mol. Phenyl-β-Naphtylamin. Das Handelsprodukt stellt ein graublaues Pulver dar, das in Alkohol und Wasser mit blauer Farbe löslich ist. Salzsäure fällt aus der wäßrigen Lösung einen blauen Niederschlag, Natronlauge ebenfalls. Konz. Schwefelsäure löst den Farbstoff mit violetter Farbe; beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich schwarzviolette Flocken aus. Eignet sich mehr zum Färben von Wolle (mit Glaubersalz und essigsaurem Natron) als zum Färben von Baumwolle.

Ihm nahe verwandt sind Brillantsulfonazurin, Sulfoncyanine, Sulfonbraun und wahrscheinlich auch die nachstehenden Farbstoffe.

Sulfonsäureblau B (By) stellt ein blaues, in Wasser mit violettblauer, in Alkohol mit blauer Farbe lösliches Pulver dar. Salzsäure verändert die Farbe der wäßrigen Lösung in Grünlichblau, Natronlauge in Rot. Konz. Schwefelsäure gibt eine blaue Lösung, die beim Verdünnen grünlichblau wird. Die Wolle wird gefärbt in einem Bade mit Glaubersalz und Essigsäure.

Sulfonsäureblau B (By) ist dem vorigen ähnlich. Das blaue Pulver löst sich in Wasser mit blauer Farbe; Salzsäure macht die Lösung grünlichblau, Natronlauge hellrot. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau.

8. Polyazofarbstoffe.

Benzoschwarzblau G (By) (aus 1 Mol. Benzidindisulfonsäure, 1 Mol. α-Naphtolsulfonsäure NW und 1 Mol. α-Naphtylamin; das entstandene Zwischenprodukt wird wieder diazotiert und mit einem weiteren Molekül α-Naphtolsulfonsäure NW gekuppelt). Das Handelsprodukt ist ein schwarzes Pulver, das in Alkohol unlöslich ist, sich aber mit blauschwarzer Farbe in Wasser auflöst. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen schwarzblauen Niederschlag; Natronlauge färbt blau. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine schwarzgrüne Lösung; beim Verdünnen tritt ein Niederschlag auf. Baumwolle wird direkt schwarzblau angefärbt.

Benzoschwarzblau R leitet sich vom Tolidin ab und ist dem vorigen ähnlich.

Benzoschwarz 5 G (By) ist:

Benzidindisulfonsäure < α-Naphtylamin-Dioxynaphtalindisulfonsäure S / Dioxynaphtalindisulfonsäure S.

Direktschwarz V (S). Das Handelsprodukt ist ein grauschwarzes Pulver, das in Wasser mit violettschwarzer Farbe löslich ist. Salzsäure gibt in der Lösung einen blauschwarzen Niederschlag. Natronlauge macht rotviolett. Konz. H_2SO_4: Blau, beim Verdünnen blauschwarzer Niederschlag. Ungebeizte Baumwolle wird aus neutralem oder schwach alkalischem kochenden Bade unter Zusatz von 15 % Kochsalz oder kalz. Glaubersalz in mauvegrauen bis schwarzvioletten Nuancen gefärbt. Es läßt sich ferner nach Diazotierung auf der Faser mit β-Naphtol zu Dunkelmarineblau, mit Diaminen zu Blauschwarz entwickeln.

Chloraminschwarz N (S). Ist ein dunkelbronzeglänzendes Pulver. Lösung in Wasser dunkelblaugrün: Salzsäure gibt in derselben einen blauen, Natronlauge einen blaugrünen Niederschlag; Konz. H_2SO_4: Blau, beim Verdünnen blauer Niederschlag. Gibt auf ungebeizte Baumwolle sowie Halbwolle und Halbseide in hellen Nuancen graue, in 5- bis 6 proz. dagegen grünlichschwarze Färbungen.

Benzograu (By):

Benzidin < Salicylsäure / α-Naphtylamin-α-Naphtolsulfonsäure NW.

Baumwolle wird grau angefärbt. Der Farbstoff stellt ein grauschwarzes, in Wasser mit rotbrauner Farbe lösliches Pulver dar. Natronlauge bewirkt keine Veränderung; Salzsäure erzeugt einen schwarzen Niederschlag. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser der Farbstoff in schwarzen Flocken gefällt wird.

Benzoindigblau (By):

Tolidin < Dioxynaphtalinsulfonsäure S / α-Naphtylamin-Dioxynaphtalinsulfonsäure S

ist ein graues, in Wasser leicht mit violetter Farbe lösliches Pulver; durch Natronlauge wird die wäßrige Lösung rotviolett; Salzsäure erzeugt einen blauvioletten Niederschlag. Konz. Schwefelsäure gibt eine graublaue Lösung, aus der beim Verdünnen violettblaue Flocken niedergeschlagen werden. Färbt Baumwolle indigoblau.

Hierher gehören auch Benzomarineblau, Benzocyanin und Kongoechtblau.

Toledoblau V (L) gehört wahrscheinlich auch in diese Gruppe; ist ein graublaues, schon in kaltem Wasser leicht mit blauer Farbe lösliches Pulver. Natronlauge bewirkt in der wäßrigen Lösung keine Veränderung, während Salzsäure darin einen blauen Niederschlag erzeugt. Mit konz. Schwefelsäure wird eine grünlichschwarze Lösung erhalten, die beim Zugießen von Wasser eine violettrote, dann rote Farbe annimmt und schließlich einen schmutziggrauen Niederschlag ergibt. Färbt Baumwolle direkt unter Zusatz von Glaubersalz und Soda oder Seife zum Bade.

Acetylenblau 6 B, 3 B, B X, 3 R (J) färben Baumwolle direkt aus neutralem Bad in Gegenwart von Glaubersalz. Lösen sich in kaltem Wasser mit blauer bzw. violetter Farbe. Salzsäure erzeugt in den wäßrigen Lösungen Niederschläge von blauer bzw. rötlichblauer (3 R) Farbe. Natronlauge ist auf 6 B ohne Wirkung; die Lösung von 3 B wird rötlicher, diejenige von B X rotblau und diejenige von 3 B rot. Konz. Schwefelsäure gibt eine grünlichblaue (6 B) oder bläulichgrüne (3 B) oder blaue (B X und 3 R) Lösung.

Indigenblau B B, B. R (J) sind nach dem Typus

Paradiamin < Amidonaphtolsulfonsäure-Kresidin
Paradiamin < Naphtolsulfonsäure

zusammengesetzt und gleichen in ihrem Verhalten den Diaminogenfarbstoffen. Sie werden auf kochendem Bade mit Kochsalz oder Glaubersalz und wenig Seife oder Soda gefärbt. Die direkten Färbungen sind matt und bieten kein Interesse. Durch Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphtol erhält man aber grünstichig- bis rotstichigblaue Töne.

Direktindonblau R (S) ist ein blauschwarzes Pulver. Lösung in Wasser blauschwarz; Salzsäure gibt eine dunkelblaue Fällung; Natronlauge: violette Lösung; konz. H_2SO_4: blau, beim Verdünnen dunkelblaue Fällung. Gibt mit 2 % Soda und 15 % Glaubersalz oder Kochsalz aus kochendem Bade auf ungebeizte Baumwolle graublaue bis indigoblaue Färbungen von guter Wasch- und Lichtechtheit; die Färbungen sind etwas rotstichiger als diejenigen von Diaminschwarz BH und lassen sich wie letztere auf der Faser durch Diazotieren und Entwickeln mit Phenolen und Aminen in vollkommen wasch- und gut lichtechte Dunkelblau und Schwarz überführen.

Melogenblau B H (S). Blauschwarzes Pulver, das sich in Wasser mit blauvioletter Farbe löst. Mit Salzsäure entsteht in der Lösung ein violetter Niederschlag. Natronlauge macht die Lösung violett. H_2SO_4: blau, beim Verdünnen blauvioletter Niederschlag. Die direkten Färbungen geben bei Diazotierung und nachheriger Entwickelung mit β-Naphtol bei 1—2 % Farbstoff ein schönes Grau, bei Anwendung

von 6 % Melogenblau B H ein tiefes, ziemlich grünstichiges Schwarz von vollkommener Wasch- und sehr guter Lichtechtheit.

Chloraminblau 3 G und H W. Dunkelbronzeglänzendes Pulver, in Wasser mit blauer Farbe löslich. Salzsäure und Natronlauge geben blaue Färbung. H_2SO_4: Blau, beim Verdünnen violettblauer Niederschlag. Die Marken 3 G und H W geben, wie Chloramingrün gefärbt, auf ungebeizter Baumwolle 3 G ein grünstichiges, H W mehr ein schwärzliches Blau und eignen sich vorzüglich zur Färberei gemischter Gewebe.

Azokorinth (O) ist:

Tolidin Amidophenolsulfonsäure III
Azonaphtionsäure-Resorcin.

Das Handelsprodukt stellt ein schwarzbraunes Pulver dar, das in Wasser mit braunroter Farbe löslich ist. Natronlauge macht die Lösung mehr violettrot; Salzsäure erzeugt einen rötlichbraunen Niederschlag. Mit konz. Schwefelsäure bildet sich eine violettblaue Lösung, die beim Verdünnen einen braunen Niederschlag gibt. Ungebeizte Baumwolle wird braunviolett gefärbt.

Diaminbronze (C):

Benzidin Salicylsäure
Amidonaphtoldisulfonsäure H-m-Phenylendiamin.

Das Handelsprodukt ist ein schwarzes Pulver, das sich in heißem Wasser mit brauner Farbe auflöst. Natronlauge macht die Lösung heller, Salzsäure erzeugt einen braunen Niederschlag. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine braunviolette Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser ein dunkler Niederschlag präzipitiert wird Färbt ungebeizte Baumwolle braun.

Benzoolive (By):

Benzidin Salicylsäure
α-Naphtylamin-Amidonaphtoldisulfonsäure H.

Ungebeizte Baumwolle wird in olivgrünen Tönen angefärbt. Das Handelsprodukt ist ein schwarzes, in Wasser mit dunkelgrüner Farbe lösliches Pulver. Natronlauge macht die Lösung braun, Salzsäure fällt den Farbstoff in schwarzgrünen Flocken. Mit konz. Schwefelsäure bildet sich eine violette Lösung; beim Verdünnen entsteht ein grünschwarzer Niederschlag.

Hierher zu zählen sind wahrscheinlich auch:

Diphenylgelb (G) ein hellrotbraunes Pulver; die Lösung in Wasser ist trübe und braungelb; mit Salzsäure wird die Lösung dunkler, desgleichen mit Natronlauge. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine rotbraune Lösung. Färbt Baumwolle direkt unter Zusatz von Glaubersalz aus kochendem Bade hellgelb. Durch Nachbehandlung mit Kaliumbichromat wird die Färbung alkaliecht.

Diphenylcitronin G (G) stellt ein hellrotbraunes, in Wasser mit hellgelber Farbe lösliches Pulver dar. Die Lösung wird durch Natronlauge nicht verändert, durch Salzsäure aber etwas heller. In konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit rotbrauner Farbe.

Mekonggelb G (D):

Benzidin	Salicylsäure
	Dioxydiphenylmethan
Benzidin	Salicylsäure

färbt Baumwolle im Seifenbade grünstichiggelb. Ist ein braunes, in Wasser mit gelblichbrauner Farbe lösliches Pulver. In der wäßrigen Lösung erzeugt Salzsäure einen braunen Niederschlag; Natronlauge macht die Lösung röter. Konz. Schwefelsäure gibt eine violette Lösung, die auf Zusatz von Wasser sich durch Ausscheiden brauner Flocken trübt.

Ähnliche Farbstoffe liegen im Mekonggelb R und Azoorange R derselben Firma vor.

Chrombenzobraun 3 R (By). Das Handelsprodukt ist ein graues Pulver, das in Alkohol wenig, leicht dagegen in Wasser mit orangebrauner Farbe löslich ist. Salzsäure gibt in der wäßrigen Lösung einen braunen, Natronlauge einen rotbraunen Niederschlag. In konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit blauer Farbe; durch Verdünnen mit Wasser wird ein blauer Niederschlag gebildet. Auf Zusatz von Zinnsalz und Salzsäure entsteht zuerst ein brauner Niederschlag, der allmählich violettschwarz wird und sich in der Säure auflöst.

Eignet sich zum Färben der ungebeizten Baumwolle. Durch Nachbehandlung mit Kaliumbichromat und Kupfervitriol entstehen sehr widerstandsfähige Färbungen.

Trisulfonbraun B (S). Graubraunes Pulver, das in Wasser mit kaffeebrauner Farbe löslich ist. Durch Salzsäure entsteht ein schwarzbrauner Niederschlag. Natronlauge macht rotbraun. H_2SO_4: Blauviolette Lösung, beim Verdünnen dunkelbrauner Niederschlag. Trisulfonbraun B gibt mit 2 % Soda und 15—20 % Kochsalz gefärbt auf ungebeizter Baumwolle schön kaffeebraune Nuancen von guter Wasch- und Lichtechtheit, die durch Nachbehandlung in kochendem Bade mit 1 % Bichromat und 2 % Kupfersulfat noch wesentlich verbessert werden können.

Trisulfonbraun G und G G sind zwei gelbstichigere Marken mit ähnlichen Reaktionen und derselben Verwendung.

Oxydiaminorange G und R (C) stellen braunrote Pulver dar, die sich in kaltem Wasser schwer, leichter in heißem mit gelblichbrauner Farbe lösen. Salzsäure erzeugt einen orangebraunen, Natronlauge einen gelblichbraunen Niederschlag. Die Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt eine orangebraune Farbe, die auf Zusatz von Wasser gelbbraun wird, indem schließlich ein orangebrauner Niederschlag ausfällt.

Diamingrün (C). Zu dessen Darstellung wird p-Nitrodiazobenzol gekuppelt mit 1 Mol. Amidonaphtolsulfonsäure H, die entstandene Verbindung sodann mit 1 Mol. Tetrazodiphenyl und das gebildete Zwischenprodukt mit 1 Mol. Salicylsäure. Das Handelsprodukt ist ein schwarzes Pulver, das in Alkohol und Wasser mit grüner Farbe löslich ist. Natronlauge macht gelber; Salzsäure erzeugt einen dunkel gefärbten Niederschlag; konz. Schwefelsäure bildet eine violette Lösung, aus der durch

Wasser ein blauschwarzer Niederschlag gefällt wird. Färbt ungebeizte Baumwolle grün.

Ein ähnliches Produkt liegt im Kolumbiagrün (A), wahrscheinlich auch im Eboligrün (L) und im

Benzodunkelgrün B (By) vor; letzteres bildet ein grauschwarzes, schon in kaltem Wasser mit dunkelgrüner Farbe lösliches Pulver und ist in Alkohol mit blaugrüner Farbe löslich. Durch Natronlauge wird die Farbe der Lösung violettschwarz; Salzsäure erzeugt einen blauen, überschüssige Säure einen schwarzen Niederschlag. In konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit blauer Farbe, beim Verdünnen entsteht ein schwarzer Niederschlag. Eine Mischung von Zinnchlorür und Salzsäure gibt einen blauen, dann schwarz werdenden Niederschlag, der sich beim Erwärmen unter Entfärbung langsam auflöst. Baumwolle färbt sich in einem Bade mit 10—15 % Glaubersalz bei Kochhitze (1 Stunde) in dunkelgrünen Tönen. Kann mit Zinnsalz und Zinkstaub geätzt werden.

Chloramingrün (S), ein dunkles, leicht bronzeglänzendes, in Wasser mit dunkelgrüner Farbe lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen violetten Niederschlag; Natronlauge macht schwarzgrün. H_2SO_4: Violette Lösung, beim Verdünnen violetter Niederschlag. Chloramingrün B gibt aus neutralem oder schwach alkalischem Bade auf ungebeizte Baumwolle blaugrüne, erheblich lebhaftere Nuancen als Diamingrün B und zeichnet sich vor letzterem Produkt auch durch größere Alkaliechtheit vorteilhaft aus.

Hierher gehören wahrscheinlich auch die folgenden Farbstoffe:

Polyphenylschwarz (G).

Direkttiefschwarz G. Ist ein grauschwarzes Pulver, das selbst in kaltem Wasser mit braunschwarzer Farbe löslich ist. Wird die wäßrige Lösung mit Salzsäure versetzt, so entsteht ein violettschwarzer Niederschlag. Natronlauge gibt eine schmutzigviolettschwarze Fällung. In konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit blauer Farbe; durch Wasserzusatz wird er in violettschwarzen Flocken gefällt.

Direkttiefschwarz R W (By). Graues, schon in kaltem Wasser leicht mit violettschwarzer Farbe lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt in dieser Lösung einen violettschwarzen, Natronlauge einen rotstichig blauen Niederschlag. Ist in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich; Zusatz von Wasser gibt einen rötlichblauen Niederschlag.

Baumwolle wird auf kochendem Bade unter Zusatz von 5—15 % Kochsalz violettschwarz gefärbt.

Direkttiefschwarz E (By) ist ein schwarzbraunes Pulver, das sich in kaltem Wasser schwer, jedoch leicht in heißem Wasser mit braunschwarzer Farbe auflöst. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen violettschwarzen Niederschlag, währenddem Natronlauge die Farbe ins Blauschwarze zieht. Konz. Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe; beim Verdünnen der Lösung mit Wasser wird der Farbstoff gefällt. Wird auf Baumwolle unter Zusatz von Kochsalz zum Bade gefärbt.

Direktblauschwarz 2 B (By). Braunschwarzes Pulver, das in kaltem Wasser wenig, in heißem dagegen leicht mit blauschwarzer Farbe löslich ist. Durch Natronlauge und durch Salzsäure werden in der wäßrigen Lösung blaue Niederschläge erzeugt. Konz. Schwefelsäure gibt eine blaue Lösung, die beim Verdünnen durch Wasser getrübt wird. Ungebeizte Baumwolle wird in Gegenwart von Glaubersalz und etwas Soda in schwarzblauen Tönen von großer Lebhaftigkeit angefärbt.

Plutoschwarz (By).

Carbidschwarz B O (J) ist ein in kaltem und namentlich in heißem Wasser mit violettschwarzer Farbe lösliches graues Pulver. Salzsäure gibt einen violettschwarzen Niederschlag, Natronlauge eine bläulichrote Lösung. Mit konz. Schwefelsäure bildet sich eine blaue Lösung, aus der beim Verdünnen ein blauschwarzer Niederschlag ausfällt. Zinnsalz und Salzsäure geben einen blauschwarzen Niederschlag, der sich allmählich in der Säure unter Entfärbung auflöst. Baumwolle wird in Gegenwart von Kochsalz blauschwarz angefärbt. Die Färbungen sind wenig echt.

Carbidschwarz R I scheint etwas bessere Eigenschaften zu besitzen.

Ebenschwarz (J) besteht aus einem Gemisch eines schwarzbraunen mit geringen Mengen eines blauen Farbstoffes, das in kaltem Wasser mit schwarzblauer Farbe löslich ist. Durch Salzsäure wird ein blauer, durch Natronlauge ein schwarzblauer Niederschlag erzeugt. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser der Farbstoff in blauen Flocken gefällt wird. Eine Mischung von Zinnsalz und Salzsäure erzeugt zuerst einen blauen Niederschlag, der sich aber bald unter Entfärbung auflöst.

Dunkelblau 3 B (By) stellt ein grauschwarzes Pulver dar, das sich schon in kaltem Wasser mit violettschwarzer Farbe auflöst. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen blauschwarzen, Natronlauge einen violettschwarzen Niederschlag. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung, in der beim Verdünnen mit Wasser ein blauer Niederschlag auftritt. Färbt Baumwolle direkt in einem Bade mit 10 % Glaubersalz und 1 % Soda und gibt beim Diazotieren auf der Faser und Kombinieren mit β-Naphtol usw. waschechte Färbungen.

Diazoblau 3 R (By) ist ein Farbstoff, dessen direkte Färbungen keinen Wert haben. Dagegen liefert er durch Diazotieren auf der Faser und Kuppeln mit β-Naphtol ein rotstichiges sehr reines Blau, das namentlich in Verbindung mit Diazoindigoblau B zur Erzeugung indigoähnlicher Nuancen geeignet ist. Gefärbt wird mit Kochsalz. Das Handelsprodukt ist ein dunkelbraunes Pulver, das in Wasser mit rötlichblauer Farbe löslich ist, Salzsäure gibt in der wäßrigen Lösung eine blaue Fällung; Natronlauge färbt die Lösung gelblichrot. In konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit blauer Farbe; beim Verdünnen mit Wasser bildet sich ein blauer Niederschlag.

Kolumbiaschwarz F F extra (A) ist ein braunschwarzes Pulver, das in Wasser mit violettschwarzer Farbe löslich ist. Natronlauge und Salzsäure erzeugen in der wäßrigen Lösung violette Niederschläge. Konz.

Schwefelsäure gibt eine blaue Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser durch das Auftreten eines violetten Niederschlages getrübt wird. Zinnsalz und Salzsäure erzeugen einen violetten Niederschlag, der sich in der Kälte langsam unter Entfärbung auflöst. Färbt Baumwolle mit Glaubersalz und Soda in der Siedehitze blauschwarz.

Hier anzuschließen sind einige Farbstoffe, die durch Einwirkung von Diazo- und Tetrazoverbindungen auf Phenylen- bzw. Toluylendiamin und deren Sulfonsäuren entstehen, und die ungebeizte Baumwolle braun färben:

Toluylenbraun, Benzobraun G, Katechubraun, Benzodunkelbraun, Benzoschwarzbraun, Direktbraun T, Diaminkatechin, Pegubraun, Lederbraun u. a. m.

Azofarbstoffe, die sich für das sog. „Zweibadverfahren" eignen.

Bei diesem Verfahren werden die auf der Faser fixierten Farbstoffe mit Diazolösungen gekuppelt. Die erste Färbung geschieht wie üblich mit Glaubersalz und Soda usw. Darauf zieht man die Ware bei gewöhnlicher Temperatur ca. $\frac{1}{2}$ Stunde durch ein Diazobad (in der Regel p-Nitrodiazobenzolchlorid). Dadurch erhält man besonders licht- und waschechte, meist auch sattere Färbungen.

An Farbstoffen, die sich zu solchen Zwecken eignen, sind zu nennen: Primulin, Chloraminorange, Benzobraun, Toluylenorange, Direktschwarz, Plutoschwarz, Chicagoblau, Chrysamin, Kongobraun, Kolumbiabraun, Chromanilbraun R, 2 G, Sambesischwarz D R, O, Kolumbiaschwarz u. a. m.

Von mehreren Firmen werden besondere Marken in den Handel gebracht, z. B.

Diaminnitrazolbraun G, B, R D, B D (C). Die Marken R D und B D können auch ohne nachheriges Kuppeln gebraucht werden.

Benzonitrolbraun G (By). Das Handelsprodukt ist ein braunes Pulver, das in Alkohol wenig, in heißem Wasser mit orangebrauner Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen blauroten, Natronlauge einen orangeroten Niederschlag. In konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit blauer Farbe; beim Verdünnen der Lösung mit Wasser bildet sich ein blauschwarzer Niederschlag. Färbt ungebeizte Baumwolle direkt, doch bieten diese Färbungen kein praktisches Interesse. Behandelt man diese jedoch in einem Bade von p-Nitrodiazobenzol, so wird deren Echtheit bedeutend gehoben.

Benzonitrolbraun 2 R (By) ist ein analoger Farbstoff, der ebenfalls zum Kuppeln mit p-Nitrodiazobenzol auf der Faser bestimmt ist. Findet sich im Handel in Form eines bronzeglänzenden, braunen Pulvers, das in kaltem Wasser wenig, leichter in heißem Wasser mit orangebrauner Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen braunen, Natronlauge einen orangebraunen Niederschlag. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine bläulichrote Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser einen blauen Niederschlag gibt, der

durch einen Überschuß von Wasser schließlich eine rotbraune Farbe annimmt.

Benzonitroldunkelbraun N (By).

Benzonitrolbraun 5 B (By). Das Handelsprodukt ist ein braunes, in warmem Wasser leicht mit gelblichbrauner Farbe lösliches Pulver. In der wäßrigen Lösung erzeugt Salzsäure einen gelblichbraunen Niederschlag. Natronlauge macht die Lösung mehr orangegelb. Konz. Schwefelsäure gibt eine blaue Lösung, aus der durch Wasser ein braunschwarzer Niederschlag gefällt wird. Zinnsalz und Salzsäure geben zuerst einen gelbbraunen Niederschlag, der sich allmählich löst; beim Sieden wird die Lösung entfärbt. In Alkohol wenig mit bräunlichgelber Farbe löslich. Wird mit Soda und Glaubersalz gefärbt. Durch Nachbehandlung mit Kaliumbichromat und Kupfervitriol wird die Echtheit bedeutend erhöht.

Hierher zu zählen ist auch Dianilschwarz P R (H), identisch mit Kubaschwarz R (PS), Naphtylaminindigo R F und Naphtylamintiefblau R (K).

9. Azooxystilbenfarbstoffe.

Zu den Azofarbstoffen können auch die Azooxystilbensulfonsäure und deren Abkömmlinge gezählt werden.

Sonnengelb, Kurkumin S u. a. m. bilden sich beim Erwärmen von p-Nitrotoluolsulfonsäure mit Natronlauge. Die Handelsprodukte stellen braune Pulver dar, die sich in Wasser leicht mit rotgelber Farbe auflösen. In der wäßrigen Lösung erzeugen Salzsäure und Natronlauge braungelbe Niederschläge. Konz. Schwefelsäure löst die Farbstoffe mit rotvioletter bzw. roter Färbung; beim Verdünnen wird der Farbstoff präzipitiert. Färben ungebeizte Baumwolle in Gegenwart von Kochsalz, Seide und Wolle aus saurem Bade in goldgelben Nuancen.

Ähnliche Farbstoffe liegen vor in Chicagoorange G und K R (G), Arnikagelb (G), den Mikadofarben (L) (Mikadoorange, Mikadogelb, Mikadobraun) und wahrscheinlich auch im Direktgelb R (By)

III. Thiazolfarbstoffe.

Durch Erhitzen von Paratoluidin und seinen Homologen, z. B. dem unsymmetrischen Metaxylidin, entstehen Thiazolderivate (Dehydrothio-p-toluidin, Dehydrothio-m-xylidin, Primulin und Homologe), die entweder in Form von Sulfonsäuren direkt als Farbstoffe gebraucht oder als Ausgangsmaterialien für die Gewinnung von teilweise recht wertvollen Farbstoffen benutzt werden.

Primulin (Thiochromogen, Polychromin, Aureolin, Sulphin usw.) bildet sich beim Erhitzen von p-Toluidin und viel Schwefel auf höhere Temperatur und nachheriges Sulfonieren der entstandenen Primulinbase. Das Handelsprodukt ist das Natriumsalz und stellt ein schmutziggelbes Pulver dar, das in Wasser mit hellgelber Farbe löslich ist. Natron-

lauge bewirkt in der wäßrigen Lösung keine Veränderung; Salzsäure erzeugt einen gelben Niederschlag. Konz. Schwefelsäure gibt eine gelbe, fluoreszierende Lösung, aus der durch Wasser ein grüner Niederschlag gefällt wird. Färbt ungebeizte Baumwolle gelb.

Das Primulin wird als gelber Farbstoff benutzt; man macht aber noch eine andere Anwendung von seinen Eigenschaften. Der auf der Baumwolle fixierte Körper läßt sich durch Behandlung mit salpetriger Säure in eine Diazoverbindung verwandeln; durch Einwirkung von Phenolen oder Aminen werden daraus die verschiedensten Farbennuancen direkt auf der Faser erzeugt.

Mit β-Naphtol entsteht das Primulinrot.

Chromin G (K) bildet sich beim Erhitzen von Dehydrothiotoluidin und Schwefel und darauf folgendem Methylieren und Sulfonieren; es läßt sich nicht diazotieren. Das Handelsprodukt ist ein braunes Pulver, das sich in heißem Wasser mit braungelber Farbe löst. Salzsäure und Natronlauge fällen den Farbstoff in bräunlichen bzw. grüngelben Flocken. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine gelbe fluoreszierende Lösung, aus der durch Wasser braune Flocken gefällt werden.

Färbt Baumwolle und Halbseide aus alkalischem Bade.

Thioflavin T (C). Behandelt man Dehydrothiotoluidin mit Chlormethyl oder Holzgeist und Salzsäure, so werden zunächst die Wasserstoffatome der Amidogruppe durch Methylgruppen ersetzt; schließlich aber entsteht eine quartäre Ammoniumverbindung. Deren Chlorid ist ein schön gelber wasserlöslicher Farbstoff, der im Handel den Namen „Thioflavin" trägt.

Das Thioflavin fixiert sich nach Art der basischen Farbstoffe auf tannierter Baumwolle und erzeugt ein dem Auramin ähnliches grünstichiges Gelb. Seide wird aus gebrochenem Bastseifenbade grünstichiggelb gefärbt.

Das Handelsprodukt ist ein gelbes krystallinisches Pulver, das in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe löslich ist. Die alkoholische Lösung zeigt grüne Fluoreszenz. Salzsäure und Natronlauge verändern die Lösung nicht. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine farblose Lösung, die beim Verdünnen gelb wird.

Thioflavin S ist das Natriumsalz einer Sulfonsäure methylierter Primulinbasen und stellt ein gelbes, in Wasser leicht lösliches Pulver dar. Die alkoholische Lösung fluoresziert grün. In der gelben wäßrigen Lösung erzeugt Salzsäure einen orangegelben Niederschlag; Natronlauge ist ohne Einwirkung. Konz. Schwefelsäure gibt eine braune Lösung; beim Verdünnen mit Wasser entsteht ein orangegelber Niederschlag. Färbt ungebeizte Baumwolle grünlichgelb.

Chloramingelb M (By) entsteht durch Oxydation von Dehydrothiotoluidinsulfonsäure in alkalischer Lösung mit Chlorkalk, Bleisuperoxyd usw. und färbt Wolle und ungebeizte Baumwolle in sehr echten, gelben Tönen. Das Handelsprodukt ist ein gelbbraunes Pulver, das sich in Wasser mit gelber Farbe löst. Mit Salzsäure und Natronlauge entstehen orangegelbe Fällungen. Mit konz. Schwefelsäure entsteht

eine rote Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser ein brauner Niederschlag gefällt wird.

Oxyphenin (Cl), **Chloraminorange** (By) und **Chloraminbraun** sind ähnliche Farbstoffe.

Chloramingelb G G (By). Orangebraunes Pulver, das sich in Wasser mit gelber Farbe löst. Salzsäure und Natronlauge erzeugen in der wäßrigen Lösung einen braungelben Niederschlag. In konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit braungelber Farbe und fällt beim Verdünnen als rötlichgelber Niederschlag aus. Färbt Baumwolle aus kochsalzhaltigem Bad in grünstichiggelben Tönen.

Mimosa (G) ist das Einwirkungsprodukt von Ammoniak auf diazotiertes Primulin. Das Handelsprodukt ist ein bräunlichgelbes Pulver, das sich in Wasser mit gelber Farbe löst. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen orangegelben, Natronlauge einen orangeroten Niederschlag. Mit konz. Schwefelsäure bildet sich eine gelbe Lösung. Ungebeizte Baumwolle wird gelb gefärbt.

Thiazolgelb (By) oder **Claytongelb** (Cl) entsteht durch Einwirkung von Dehydrothiotoluidinsulfonsäure auf die Diazoverbindung jener Säure. Stellt ein gelbes, in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe lösliches Pulver dar. Salzsäure und Natronlauge erzeugen in der wäßrigen Lösung einen rötlichgelben Niederschlag. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine braungelbe Lösung. Färbt ungebeizte Baumwolle im Seifenbade gelb.

Oriolgelb (G), aus diazotiertem Primulin und Salicylsäure; ist ein rotes Pulver, das in Wasser mit orangeroter Farbe löslich ist. Salzsäure und Natronlauge erzeugen in der wäßrigen Lösung gelbe bzw. orangegelbe Niederschläge. Konz. Schwefelsäure gibt eine rote Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser durch das Auftreten bräunlichgelber Flocken getrübt wird. — Die gleiche Verbindung liegt vor in den Marken **Baumwollgelb R** (B), **Alkaligelb** (Dl).

Wird zur Kuppelung m-Phenylendiamin anstatt Salicylsäure angewandt, so entsteht **Alkalibraun R**, das ungebeizte Baumwolle braun färbt und gegen Reagenzien ein ähnliches Verhalten zeigt wie Oriolgelb. Hierher gehören auch **Terracotta F** (G), **Baumwollorange R** (B), **Diaminechtgelb A** (C).

Thiamingelb (Br) ist das Einwirkungsprodukt von Formalhedyd auf Primulin.

Nitrophenin entsteht durch Kuppeln von p-Diazonitrobenzol und Dehydrothio-p-toluidinsulfonsäure und färbt ungebeizte Baumwolle grünstichiggelb. Das Handelsprodukt ist ein braunes Pulver, das sich in Wasser mit rötlichgelber Farbe löst. Salzsäure gibt einer gelben Niederschlag; Natronlauge macht die Lösung violett. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine gelbe Lösung; beim Verdünnen mit Wasser bildet sich ein gelber Niederschlag.

Kurkupheningelb (Cl), ein braunrotes Pulver, das in Wasser mit orangegelber Farbe löslich ist. Salzsäure macht die Farbe der Lösung braun; Natronlauge erzeugt einen flockigen Niederschlag. Mit konz.

Schwefelsäure entsteht eine rotbraune Lösung. Färbt ungebeizte Baumwolle im Kochsalzbade. Verwandte Farbstoffe liegen vor im Chloropheninorange R und 2 R.

Dianilgelb G, 3 G und R (H) sind substantive Monoazofarbstoffe, die wahrscheinlich aus Primulin oder Dehydrothiotoluidin und einem β-Diketon (Acetessigester) hergestellt sind. Die Marke G gibt ein grünstichigeres Gelb als das Chrysophenin, 3 G ist sehr grünstichig. Die Baumwolle wird in Gegenwart von Kochsalz oder Glaubersalz gefärbt.

Marke G ist ein braunes Pulver, das in kaltem Wasser wenig, in heißem leicht mit gelbbrauner Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen orangen, Natronlauge einen violettroten Niederschlag. Mit Zinnsalz und Salzsäure bildet sich ein orangegelber, in der Wärme sich lösender Niederschlag. Konz. Schwefelsäure gibt eine gelbe Lösung, durch Verdünnen mit Wasser entsteht ein gelber Niederschlag.

Marke 3 G. Schmutziggelbes Pulver, das sich schon in kaltem Wasser auflöst. Salzsäure gibt einen orangen, Natronlauge einen orangegelben Niederschlag. Verhält sich gegen Zinnsalz und Salzsäure und gegen konz. Schwefelsäure wie die Marke G.

Marke R ist ein orangegelbes, in Wasser leicht lösliches Pulver, das ähnliche Reaktionen zeigt wie die beiden vorangehenden Farbstoffe.

Erika B (A) entsteht aus diazotiertem Dehydrothio-m-xylidin und α-Naphtol-ε-disulfonsäure und bildet ein rotbraunes, in Wasser und Alkohol mit roter Farbe lösliches Pulver. In der wäßrigen Lösung erzeugt Salzsäure einen roten, Natronlauge einen blaustichigroten Niederschlag. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine rote Lösung; beim Verdünnen tritt ein roter Niederschlag auf. Färbt auf ungebeizte Baumwolle ein sehr schönes Rosa. Hierher zu zählen sind wahrscheinlich auch **Salmrot, Eminrot, Erika 2 G N, 4 G N** der gleichen Firma (Paul, Zeitschr. f. angew. Chem. 9, 679; 1896); ferner **Geranin B B und G, Brillantgeranin B, 3 B** (By); Titanrosa (R), aus diazotiertem Dehydrothiotoluidin und β-Naphtolsulfonsäure S; **Patent-Atlasrot** (Br); **Erika G** (Lev), aus diazotiertem Dehydrothio-m-xylidin und β-Naphtol-γ-disulfonsäure; **Clayton-Tuchrot** (aus diazotierter Dehydrothio-p-toluidinsulfonsäure und β-Naphtol); **Thiazinrot G und R**; **Thiazinbraun G und R** (B).

IV. Pyrazolonfarbstoffe (Azofarbstoffe).

Tartrazin entsteht durch Einwirkung von 1 Mol. Dioxyweinsäure auf 2 Mol. p-Phenylhydrazinmonosulfonsäure und stellt ein orangefarbiges Pulver dar, das in Wasser mit goldgelber Farbe leicht löslich ist. Durch Natronlauge wird die Färbung dunkler; Salzsäure bewirkt keine Veränderung. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine gelbe Lösung. Färbt Wolle und Seide aus saurem Bade gelb. Die Wollfärbungen zeichnen sich durch große Echtheit aus.

Ein dem Tartrazin ähnlicher Farbstoff wird als **Flavazin S** (H) in den Handel eingeführt. Egalisiert besser als Tartrazin. Ist ein orangegelbes, in Wasser lösliches Pulver. Salzsäure und Natriumhydroxydlösung erzeugen in der wäßrigen Lösung orangefarbige Niederschläge. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine gelbbraune Lösung, aus der beim Verdünnen der Farbstoff in gelben Flocken gefällt wird.

Hierher gehört wahrscheinlich auch das Oehlersche **Hydrazingelb O**, das etwas grünstichiger färbt als Tartrazin.

Pigmentchromgelb L (H)[1]) Toluidin-Pyrazolon-Azofarbstoff. Orangegelbe Paste.

Pigmentechtgelb G (H)[1]) aus diazotierter p-Sulfonanthranilsäure und Phenylmethylpyrazolon. Gelbes, in Wasser ziemlich leicht lösliches Pulver.

Pigmentechtgelb R (H)[1]) aus diazotierter 2-Toluidin-5-sulfonsäure und Phenylmethylpyrazolon.

Normalgelb 3 GL (H)[1]) aus diazotierter Xylidinsulfonsäure und Pyrazolonsulfoncarbonsäure. In Wasser leicht lösliches Pulver.

Radialgelb 3 G, G (B)[1]) sind saure Pyrazolon-Azofarbstoffe und stellen gelbe, in Wasser ziemlich gut lösliche Pulver dar. Liefern grünstichgelbe Lacke.

Echtlichtgelb 2 G, 3 G (By)[1]) sind ebenfalls saure Azofarbstoffe der Pyrazolonreihe. In Wasser leicht lösliche Pulver.

V. Diphenyl- und Triphenylmethanfarbstoffe.

1. Diphenylmethanfarbstoffe.

Auramin ist ein gelber basischer Farbstoff, der auf tannierte Baumwolle in rein gelben Tönen färbt und auch zum Färben von Leder und Papier gebraucht werden kann. Das Handelsprodukt, das Chlorhydrat einer farblosen Base, ist ein gelbes Pulver, das sich in warmem Wasser mit hellgelber Farbe auflöst. Salzsäure macht die Lösung dunkelgelb; beim Kochen mit Säuren wird der Farbstoff in Ammoniak und Tetramethyldiamidobenzophenon gespalten. Natronlauge erzeugt in der wäßrigen Lösung einen weißen Niederschlag, der in Äther löslich ist. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine farblose Lösung, die beim Verdünnen gelb wird.

Auramin G färbt tannierte Baumwolle grünstichiger als das gewöhnliche Auramin, dem es übrigens im Verhalten gegen Reagenzien gleicht. Es entsteht durch Erhitzen eines Gemenges von Dimethyldiamido-di-o-tolylmethan, Schwefel, Kochsalz und Salmiak im Ammoniakstrom. Beim Erhitzen mit Säuren tritt Spaltung ein in Ammoniak und Dimethyldiamido-di-o-tolylketon.

---

[1]) Dr. Rupert Staeble: Die neueren Farbstoffe der Pigmentfarben-Industrie. Julius Springer. Berlin 1910.

Unter der Bezeichnung **Arnikanin** kommt Phenylauramin in den Handel, das seiner geringen Löslichkeit in Wasser wegen nur ganz selten gebraucht wird. Es färbt tannierte Baumwolle schön braun.

Pyronin G bildet sich durch Oxydation von Tetramethyldiamidodiphenylmethanoxyd. Das Handelsprodukt löst sich in Wasser und Alkohol mit roter Farbe. Die stark fluoreszierende wäßrige Lösung wird durch Salzsäure heller. Natronlauge erzeugt einen roten Niederschlag. Mit konz. Schwefelsäure bildet sich eine gelbrote Lösung, die beim Verdünnen röter wird. Dient zum Färben von Baumwolle, Wolle und Seide. Das entsprechende Äthylderivat liegt im **Pyronin B** vor, das blaustichigere Färbungen erzeugt, im übrigen der Marke G ähnlich ist. Durch vorsichtige Oxydation von Pyronin B entsteht **Akridinrot.**

2. Triphenylmethanfarbstoffe.

Malachitgrün (Bittermandelölgrün, Viktoriagrün, Solidgrün o, Diamantgrün usw.).

Das Handelsprodukt stellt meist große, metallisch grünglänzende Blättchen (Oxalat) oder gelbe prismatische Krystalle (Zinkdoppelsalz) dar. Die Salze lösen sich leicht in Wasser und Alkohol mit prachtvoll grüner Farbe. — Alkalilauge fällt daraus sofort, Natriumcarbonat und Ammoniak langsam die farblose Base. Starke Mineralsäuren führen die Farbe durch Gelbgrün schließlich in ein schmutziges Gelbbraun über. Durch Reduktion wird der Farbstoff in die entsprechende Leukobase übergeführt. Das Malachitgrün unterscheidet sich von dem sonst sehr ähnlichen Methylgrün dadurch, daß seine Farbe nicht wie bei diesem durch Erhitzen in Violett übergeht. Man kann durch diese Eigenschaft auch die Produkte auf gefärbten Stoffen leicht voneinander unterscheiden. Das Malachitgrün ist ein schöner, sehr ausgiebiger Farbstoff. Es färbt sich auf Wolle direkt, auf Baumwolle mit Hilfe von Tanninbeize.

Brillantgrün (Malachitgrün G, Diamantgrün G, Äthylgrün).

Dieser Farbstoff ist in chemischer Hinsicht von dem vorigen dadurch unterschieden, daß er statt der Methylgruppen Äthylgruppen enthält. Das Brillantgrün kommt meistens in Form seines krystallisierten Sulfats in den Handel und unterscheidet sich vom Malachitgrün durch eine gelblichere Nuance.

Neusolidgrün 2 B und 3 B werden aus Dichlorbenzaldehyd bzw. einem Gemisch von Mono- und Dichlorbenzaldehyd und Dimethylanilin erhalten. Lösen sich in heißem Wasser mit grünblauer Farbe; beim Erkalten gestehen die Lösungen gallertartig. Färben blaustichiger als Malachitgrün.

Aus Dichlorbenzaldehyd und Monomethyl-o-Toluidin bildet sich das Firnblau, das sich durch die Reinheit seiner Färbungen auf Seide auszeichnet.

Setocyanin (G) ist ein blaugraues, in Wasser mit grünlichblauer Farbe lösliches Pulver. Beim Erkalten gelatinieren die Lösungen,

Zusatz von Salzsäure macht diese gelblich grün, im Überschuß braungelb. Natronlauge erzeugt einen braungelben Niederschlag, der in Äther mit gelber Farbe löslich ist. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine braungelbe Lösung, deren Färbung beim Verdünnen mit Wasser in Gelblichgrün umschlägt.

Ist ein Derivat des o-Chlorbenzaldehyds und färbt Seide aus saurem Bade in etwas weniger grünstichigen Nuancen als Firnblau.

Setoglaucin (G) (aus o-Chlorbenzaldehyd und Monoäthyl-o-Toluidin), ein blaugraues, in Wasser mit grünblauer Farbe lösliches Pulver, färbt Seide aus saurem Bade sehr rein blaugrün. Die wäßrige Lösung wird auf Zusatz von Salzsäure gelblichgrün, durch einen Überschuß braungelb. Natronlauge bewirkt in der Kälte einen blauen Niederschlag. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine braungelbe Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser gelblichgrün wird.

Lichtgrün SF gelblich. Dieser Farbstoff unterscheidet sich von den vorhergehenden wesentlich dadurch, daß er das Salz einer Sulfonsäure ist und nach Art der Säurefarbstoffe im sauren Bade anfärbt. Man stellt durch Einwirkung von Benzyläthylanilin auf Benzaldehyd Diäthyldibenzyldiamidotriphenylmethan dar. Dieses wird durch Behandlung mit Schwefelsäure in eine Sulfonsäure übergeführt und letztere zum Farbstoff oxydiert. Die Nuance ist ein gelbstichiges Grün. Das Handelsprodukt ist ein hellgrünes, in Wasser und Alkohol mit grüner Farbe lösliches Pulver. Durch Salzsäure wird die wäßrige Lösung gelbbraun; Natronlauge entfärbt und trübt die Lösung. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine gelbe Lösung, die beim Verdünnen grün wird. Diesem ähnlich ist **Lichtgrün SF bläulich**, das sich vom Methylbenzylanilin ableitet und etwas blaustichigere Nuancen liefert.

Durch Kondensation von Benzalhedyd mit Äthylbenzylanilinsulfonsäure und Oxydation der erhaltenen Leukoverbindung bildet sich das **Guineagrün B.**

Guineagrün B V ist ein Derivat des m-Nitrobenzaldehyds.

Patentblau V (H) leitet sich, wie alle Patentblaumarken, vom m-Oxybenzaldehyd ab. Das Handelsprodukt ist das Magnesium- oder Natriumsalz der m-Oxytetraäthyldiamidotriphenylcarbinoldisulfonsäure (bzw. der Sultonsulfonsäure) und stellt ein braunrotes, in Wasser mit blauer Farbe lösliches Pulver dar. Durch Salzsäure tritt zunächst grüne, dann gelbe Färbung auf. Natronlauge verändert die Lösung nicht. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine gelbliche Lösung, die beim Verdünnen gelb, dann grün wird. Wolle wird aus saurem Bade grünstichigblau gefärbt. Die Färbungen zeichnen sich durch Alkaliechtheit aus.

Ein ähnlicher Farbstoff ist **Patentblau A**, das Calciumsalz der m-Oxydiäthyldibenzyldiamidotriphenylcarbinoldisulfonsäure. Durch Oxydation mit geeigneten Agenzien geht Patentblau V in einen licht- und alkaliechteren Farbstoff, das **Cyanin B**, über, das Wolle in indigoblauen Tönen anfärbt.

Hierher zu zählen sind wahrscheinlich auch die folgenden Farbstoffe.

Neupatentblau B (By) ist ein blaugraues Pulver, das sich schon in kaltem Wasser mit grünblauer Farbe auflöst. Salzsäure macht die wäßrige Lösung grünlichgelb; Natronlauge erzeugt einen blauen Niederschlag. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine gelbe Lösung, die beim Verdünnen orangegelb und dann grünlichgelb wird. Egalisiert vorzüglich.

Neupatentblau 4 B (By) stellt ein rotstichigblaues Pulver dar, das sich in Wasser mit blauer Farbe auflöst. Die wäßrige Lösung wird durch Salzsäurezusatz gelb; Natronlauge erzeugt einen braunen Niederschlag. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe; beim Verdünnen wird sie grünlichgelb. Ist in Alkohol wenig löslich.

Cyanol extra (C) bildet sich durch Kondensation von m-Oxybenzaldehyd und 2 Mol. Monoäthyl-o-Toluidin, Sulfonieren der Leukobase und Oxydieren der entstandenen Disulfonsäure. Färbt Wolle in saurem Bade blau. Das Handelsprodukt ist ein dunkelblaues Pulver, das in Wasser mit blauer Farbe löslich ist; durch Salzsäure wird die Lösung zuerst grün, dann gelb; mit Natronlauge entsteht beim Erwärmen eine rote Lösung. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine gelbe Lösung, die beim Verdünnen grün, dann blau wird. Ein ohne Zweifel hierher zu zählender Farbstoff ist **Cyanol F F**, der Wolle und Seide aus saurem Bade reiner färbt als die vorige Marke.

Cyanolgrün B (C) ist ein blaugrünes, in Wasser mit blaugrüner Farbe lösliches Pulver. Natronlauge verändert die Farbe der wäßrigen Lösung nicht, während sie durch Salzsäure braungelb wird. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine braungelbe Lösung, die beim Verdünnen zuerst rotbraun, dann braungelb wird. Färbt Wolle aus einem mit Schwefelsäure und Glaubersalz versetzten Bade in blaustichiggrünen Tönen.

Erioglaucin (G) wird dargestellt aus Benzaldehyd-o-sulfonsäure und 2 Mol. Äthylbenzylanilinsulfonsäure; es ist das Ammoniaksalz des Anhydrids des Diäthyl-dibenzyl-diamidotriphenyl-carbinol-di-p-mono-o-trisulfonsäure. Färbt Seide und Wolle aus saurem Bade in blaugrünen, alkaliechten Tönen und zieht gut aus.

Diesem nahe verwandt ist **Setopalin.**

Echtgrün extra bläulich (By) ist ein blaugrünes, krystallinisches Pulver, das in Wasser und Alkohol mit grünlichblauer Farbe löslich ist. Salzsäure macht die Lösung gelb, Natronlauge entfärbt beim Erwärmen. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine gelbrote Lösung, die beim starken Verdünnen grünstichigblaue Färbung annimmt.

Chromgrün (By) entsteht durch Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Benzoesäure und darauffolgende Oxydation. Das Handelsprodukt ist ein braunes, in Wasser und Alkohol mit grünblauer Farbe lösliches Pulver. Salzsäure macht die Lösung gelb, Natronlauge entfärbt. Konzentrierte Schwefelsäure bildet eine orangegelbe Lösung. Färbt mit Chrom angesottene Wolle grün.

Chromviolett (By) entsteht wie Chromgrün, nur verwendet man Salicylsäure an Stelle von Benzoesäure. Das Handelsprodukt stellt

eine schwarze, in Wasser unlösliche Paste dar. Mit Salzsäure entsteht eine rotbraune Lösung, mit Natronlauge eine violettrote Lösung nebst dunklem Niederschlag. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine gelblichbraune Lösung, die beim Verdünnen rotbraun wird. Chromgebeizte Wolle wird violett angefärbt.

Ketonblau G, R und 4 BN (H) entstehen durch Kondensation von m-Methoxybenzoesäure mit tertiären Aminen und Phosphoroxychlorid.

Azogrün ist ein Azofarbstoff, der chromgebeizte Wolle grün anfärbt. Er entsteht durch Diazotieren von m-Amidotetramethyl-p-Diamidotriphenylmethan, Kombinieren mit Salicylsäure und Oxydieren. Das Handelsprodukt ist eine grüne, in Wasser und Alkohol schwer lösliche Paste. Salzsäure färbt braunrot; beim Erwärmen mit Natronlauge tritt Lösung ein. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine braunrote Lösung, die sich beim Verdünnen durch Ausscheiden von bräunlichen Flocken trübt.

Rosanilin (Triamidotolyldiphenylcarbinol). Das Rosanilin bildet in reinem Zustande farblose, an der Luft sich rötende Blättchen. Gegen Säuren verhält es sich wie eine ziemlich starke Base und bildet mit ihnen unter Wasserabspaltung Salze. Aus der Lösung der Salze wird durch Zusatz von Alkalien die Base wieder regeneriert. Ammoniak bewirkt diese Abscheidung langsamer als Natron- oder Kalihydrat. Andererseits treibt das Rosanilin beim Kochen mit einer Salmiaklösung Ammoniak aus und verwandelt sich allmählich in das Chlorhydrat. Die einsäurigen Salze des Rosanilins sind in Wasser meist ziemlich schwierig löslich. Bei ihrem außerordentlich hohen Färbevermögen genügt diese Löslichkeit jedoch, um der Flüssigkeit eine tiefrote Färbung zu geben. Die Base selbst löst sich in kaltem Wasser fast gar nicht, in heißem jedoch ziemlich bedeutend. Beim Erkalten scheidet sie sich daraus fast vollständig in Gestalt zarter farbloser Blättchen wieder ab.

In den Handel kommen: das **Chlorhydrat**, das **Acetat** und die **freie Base**. Ersteres wird namentlich unter dem Namen Fuchsin direkt als Farbmaterial benutzt, seltener das zweite, während die Base zur Herstellung von Anilinblau Verwendung findet.

Das Handelsprodukt (in der Regel ein Gemisch von Homologen), das ausschließlich zur Anilinblaufabrikation dient, bildet gewöhnlich mehr oder weniger rotbraun gefärbte Krystallblättchen. Die Untersuchung besteht in einem Färbeversuch und einer Wasserbestimmung bei 100°. Da aber manche Rosanilinsorten, trotzdem sie diese Proben bestanden, sich nicht gut zur Blaufabrikation eignen, so sind außerdem in dieser Richtung Versuche anzustellen. Konzentrierte Säuren, z. B. Salzsäure, färben das Rosanilin gelb, Wasser stellt die rote Färbung wieder her. In wäßrigen Lösungen der Rosanilinsalze erzeugen Alkalien einen braunroten, Tannin einen schön roten Niederschlag. Schüttelt man die mit Alkali versetzte Lösung mit Äther, so nimmt dieser eine gelbbraune Fluoreszenz an. Schüttelt man den

Äther mit verdünnter Essigsäure, so erteilt er dieser wieder die rote Fuchsinfarbe. Schweflige Säure entfärbt das Rosanilin; die Färbung tritt jedoch bei längerem Stehen an der Luft wieder hervor.

Das Rosanilin wird durch Oxydation eines Gemisches von Anilin und Toluidin mittels Nitrobenzol (früher Arsensäure) dargestellt. Dabei liefern Gemenge von Anilin und Paratoluidin das Pararosanilin, während bei gleichzeitiger Gegenwart von Orthotoluidin das gewöhnliche Rosanilin entsteht.

Das Pararosanilin findet neben den höheren Homologen Anwendung in der Blaufabrikation. Für seine Untersuchung ist eine Blau-Probeschmelze maßgebend. Das mittels des Pararosanilins erzeugte Blau zeichnet sich durch eine weit reinere grünstichigere Nuance vor dem gewöhnlichen Triphenylrosanilin aus und hat in letzter Zeit das Diphenylaminblau ziemlich verdrängt.

Über die Untersuchung von Rosanilin und Pararosanilin machen R. Lambrecht und Hugo Weil folgende Angaben (Ber. 37, 3031; 1904): Käufliches Rosanilin löst sich in 20 Volumenteilen etwa 30 proz. Salzsäure in der Wärme völlig auf. Die Lösung scheidet beim Erkalten selbst bei tagelangem Stehen nichts ab, während Pararosanilin bei Anwendung der gleichen Menge Salzsäure schwer lösliche Chlorhydrate bildet, die beim Erkalten fast völlig auskrystallisieren. Schon ein Zusatz von einem halben Prozent Pararosanilin zu käuflichem Rosanilin gibt sich bei obiger Behandlung nach zwölfstündigem Stehen durch Ausscheidung von braunen Krystallen zu erkennen; größere Beimengungen von 5—10 % veranlassen nach dem Abkühlen sofortige Krystallbildung.

Fuchsin. Das Handelsprodukt ist ein Gemisch der Chlorhydrate von Pararosanilin und Rosanilin.

Das salzsaure Rosanilin bildet mehr oder weniger gut ausgebildete kanthaaridenglänzende Krystalle. Es ist in kaltem Wasser nur schwierig, etwas leichter in heißem, sehr leicht in Alkohol löslich.

Das Fuchsin des Handels wird nicht nur nach seiner Reinheit und Nuance, sondern auch nach dem äußeren Ansehen und der Größe seiner Krystalle zu verschiedenen Marken sortiert. Die größten und schönsten Krystalle werden gewöhnlich als Diamant-Fuchsin bezeichnet.

Bei der Untersuchung des Fuchsins ist einmal eine Färbung und außerdem eine Feuchtigkeitsbestimmung bei 100° vorzunehmen. In einzelnen Fällen ist auch auf Arsengehalt zu prüfen.

Außer dem Chlorhydrat kommt hie und da noch das Acetat im Handel vor, das sich vor jenem durch größere Löslichkeit auszeichnet und gewöhnlich nicht krystallisiert ist.

Neufuchsin (H) entsteht durch Erhitzen von Diamidoditolylmethan mit o-Toluidinchlorhydrat und einem Oxydationsmittel. Das Handelsprodukt ist ein grünes Pulver, das sich in Wasser leichter löst als das gewöhnliche Fuchsin. Im übrigen zeigt es ein dem letzteren ähnliches Verhalten.

Säurefuchsin (Fuchsin S). Der unter dem Namen Säurefuchsin in den Handel kommende Farbstoff ist meistens das saure Natronsalz von Rosanilinsulfonsäuren. Dessen rote Lösung wird durch einen Alkaliüberschuß entfärbt, starke Säuren färben es nur bei großer Konzentration gelbbraun. Gegen die tierische Faser verhält es sich als Säurefarbstoff. Die Nuance ist der des gewöhnlichen Fuchsins ziemlich gleich. Das Säurefuchsin findet in der Wollfärberei eine ausgedehnte Anwendung und bietet vor dem gewöhnlichen Fuchsin den Vorteil, daß es sich mit anderen Säurefarbstoffen beliebig mischen läßt.

Methylviolett entsteht durch Oxydation von Dimethylanilin (Erhitzen eines Gemenges von Dimethylanilin, Phenol, Kochsalz und Kupfervitriol) und besteht im wesentlichen aus den Chlorhydraten des Penta- und Hexamethyl-p-Rosanilins. Das Methylviolett bildet grünglänzende amorphe Massen. Es löst sich leicht mit schön violetter Farbe in Wasser sowie in Alkohol. Aus der wäßrigen Lösung scheiden Alkalien die Base in Gestalt eines violettbraunen Niederschlages ab. Alkoholische Lösungen werden durch Alkalien entfärbt; Kochsalz fällt den Farbstoff aus wäßriger Lösung fast vollständig aus. Versetzt man eine wäßrige Lösung von Methylviolett allmählich mit einer starken Mineralsäure, so färbt sich diese zuerst blau, bei weiterem Zusatz grün, bei einem großen Überschuß schmutzig braun. Beim Verdünnen mit Wasser treten diese Farbenveränderungen in der umgekehrten Reihenfolge auf. Durch Reduktionsmittel wird das Methylviolett in eine ziemlich luftbeständige Leukobase verwandelt. Das Methylviolett gehört zu den wichtigsten Farbstoffen.

Man findet im Handel, abgesehen von den benzylierten Violett und dem Krystallviolett (siehe weiter unten), verschiedene blauere und rötere Marken. Von diesen sind die letzteren meist Produkte, die aus einem Gemenge von Di- und Monomethylanilin dargestellt sind.

Das Methylviolett ist ein basischer Farbstoff und färbt sich direkt auf Wolle, Seide und Leder, während Baumwolle einer Tanninbeize bedarf. Säuren und saure Salze verhindern das Aufgehen auf die Faser.

Benzylviolett. Es finden sich Violettfarbstoffe im Handel, die im allgemeinen ein dem Methylviolett sehr ähnliches Verhalten zeigen, sich von diesem jedoch durch ihren viel blaueren Ton unterscheiden. Sie werden durch Behandlung der Methylviolettbase mit Benzylchlorid dargestellt.

Krystallviolett wird hergestellt durch Einwirkung von Phosgen auf Dimethylanilin in Gegenwart von Chlorzink.

Kommt in zwei Marken in den Handel, als **Krystallviolett 5 Bo** in Form von kantharidenglänzenden Krystallen oder wasserhaltig (8 Mol. Krystallwasser) als bronzeglänzende (sogen. gelbe) Krystalle, wie sie durch Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur erhalten werden. Gleicht in seinem Verhalten dem Methylviolett.

Aus Diäthylanilin und Phosgen entsteht das **Äthylviolett**, ein grünes krystallinisches Pulver, das blaustichiger färbt als das vorige.

Hofmanns Violett (Jodviolett), Violett 4 R N. Farbstoffe, die durch Einwirkung von Jodmethyl oder Chlormethyl oder von Äthylierungsmitteln auf Rosanilin entstehen, werden nur noch wenig gebraucht. Dasselbe gilt für die Einwirkungsprodukte von Chlormethyl und Bromäthyl auf Methylviolett, die früher als **Methylgrün** bzw. **Äthylgrün** in größerem Umfange verwendet wurden.

Werden die alkylierten Rosaniline, wie Violett 4 R N usw., mit rauchender Schwefelsäure behandelt, so gehen sie in Säurefarbstoffe über, die als **Rotviolett 5 R S, 4 R S, Violett 4 R S N** usw. nur noch beschränkte Anwendung finden. Sie färben Seide in reinen rotvioletten Tönen an. Auch Sulfonsäuren von Benzylviolett finden sich als **„Säureviolett“** im Handel.

Säureviolett 4 B N (B) (I). Darstellung. Tetramethyldiamidobenzophenon und Benzyläthylanilin werden mit Phosphoroxychlorid erwärmt und das entstandene Benzylpentamethylpararosanilin sulfoniert. Färbt Wolle und Seide aus saurem Bade blauviolett. Das Handelsprodukt ist ein blaues, in Wasser mit blauvioletter Farbe lösliches Pulver. Mit Salzsäure entsteht zunächst ein blauer Niederschlag, beim Verdünnen wird die Farbe grün, zuletzt entsteht eine blaue Lösung. Natronlauge fällt blaue Flocken; beim Erwärmen bildet sich eine farblose Lösung. In konzentrierter Schwefelsäure ist der Farbstoff mit gelber Farbe löslich; Wasser macht oliv, dann grün und schließlich blau.

Formylviolett (G) (C) bildet sich beim Behandeln von Äthylbenzylanilinmonosulfonsäure mit Formaldehyd und nachfolgender Oxydation der entstandenen Methandisulfonsäure mit 1 Mol. Diäthylanilin. Verhält sich Reagenzien gegenüber ähnlich wie das vorige.

Säureviolett 6 B N (B) (I). Darstellung. Michlersches Keton wird mit p-Tolyl-m-Äthoxyphenylamin kondensiert und das entstandene Produkt sulfoniert. Das Handelsprodukt ist ein dunkelviolettes Pulver, das in Wasser mit blauvioletter Farbe löslich ist. Salzsäure macht die Lösung röter; Natronlauge entfärbt. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine orangerote Lösung, die beim Verdünnen rotviolett, dann blauviolett wird. Färbt Wolle und Seide aus saurem Bade violettblau.

Säureviolett 7 B (B) (I). Zur Darstellung wird das Chlorid der p-Diäthylamidobenzoesäure mit Methyldiphenylamin behandelt und nachher sulfoniert. Färbt Seide und Wolle aus saurem Bade blauviolett. Der Farbstoff ist ein violettes Pulver, das in Wasser mit blauvioletter Farbe löslich ist. Salzsäure gibt eine grüne Lösung; Natronlauge fällt einen blauvioletten Niederschlag; beim Erwärmen wird die Lösung entfärbt. Ist in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe löslich; beim Verdünnen wird die Lösung violett.

Alkaliviolett (B) (I). Tetraäthyldiamidobenzophenon wird mit Methyldiphenylamin kondensiert, das hierbei gebildete Produkt sulfoniert und die Sulfonsäure in das Natriumsalz übergeführt.

Letzteres ist ein blauviolettes Pulver, das in Wasser mit gleicher Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen

blauen Niederschlag; ein Überschuß an Säure bewirkt eine gelblichrote Lösung. Natronlauge fällt blaue Flocken. Mit Schwefelsäure entsteht eine gelbrote Lösung, die sich beim Verdünnen mit Wasser durch Bildung eines schmutziggrünen Niederschlags trübt. Wolle wird in saurem, neutralem oder alkalischem Bade ziemlich walkecht in blauvioletten Tönen angefärbt.

Hierher gehören auch **Alkaliviolett R und 4 B.**

Echtsäureviolett 10 B (By). Darstellung: Tetramethyldiamidobenzhydrol wird mit Äthylbenzylanilinsulfonsäure behandelt; die hierbei gebildete Verbindung wird oxydiert. Stellt ein graues, in Wasser mit rotvioletter Farbe lösliches Pulver dar. Natronlauge bewirkt keine Veränderung; Salzsäure gibt eine zitronengelbe Lösung. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine orangegelbe Lösung. Wolle färbt sich in saurem Bade violettblau.

Säureviolett 6 B (A) bildet sich durch Kondensation von Dimethyl-p-Amidobenzaldehyd mit Äthylbenzylanilinsulfonsäure und darauffolgende Oxydation. Färbt Wolle in saurem Bade blauviolett. Das Handelsprodukt ist ein blauviolettes Pulver, das in Wasser mit blauvioletter Farbe löslich ist. Salzsäure gibt eine blaugrüne Lösung; Natronlauge macht hellblau bis farblos. Konz. Schwefelsäure löst mit bräunlichgelber Farbe; beim Verdünnen wird die Lösung dunkler, zuletzt blaugrün.

Echtwollblau (G) ist das saure Natriumsalz der Tetramethyläthylbenzyl-p-rosanilintrisulfonsäure und färbt Wolle in saurem Bade blau an. Ist ein dunkelblaues, in Wasser mit blauer Farbe lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt einen blauen Niederschlag, dann eine grüne Lösung; Natronlauge ist ohne Änderung. Schwefelsäure bildet eine braungelbe Lösung, die beim Verdünnen grün wird.

Höchster Neublau. Darstellung. Das Einwirkungsprodukt von Phosgen auf Methyldiphenylamin wird sulfoniert. Wolle wird in saurem Bade blau gefärbt. Das Handelsprodukt ist ein dunkelblaues Pulver, das in Wasser mit blauer Farbe löslich ist. Salzsäure bewirkt einen Niederschlag; Natronlauge entfärbt. Konz. Schwefelsäure gibt eine braunrote Lösung.

Eriocyanin (G) entsteht durch Oxydation der Tetramethyldiamidodiphenylmethanmonosulfonsäure, Kondensation mit Dibenzylanilinsulfonsäure und Oxydation der entstandenen Leukoverbindung. Färbt Wolle mit Glaubersalz und Schwefelsäure in blauen, alkaliechten Tönen an.

Anilinblau (Triphenylrosanilin). Bildet die Grundlage einer Reihe von sehr wichtigen blauen Farbstoffen. Es findet einmal in Form seines salzsauren oder essigsauren Salzes, vor allem aber in Form seiner verschiedenen Sulfonsäuren Anwendung.

Man unterscheidet unter den Handelsprodukten folgende Hauptgruppen:

Spritblau (Triphenylrosanilin; Chlorhydrat oder Acetat).

Alkaliblau (Triphenylrosanilinmonosulfonsäure).

Wasserblau (Triphenylrosanilindi-, tri- oder tetrasulfonsäure).

Spritblau. Das salzsaure Triphenylrosanilin bildet in reinem Zustande kleine grünglänzende Krystallnadeln, die sich nicht in Wasser, sehr schwierig in Alkohol, etwas leichter in heißem Anilin und Eisessig lösen. Die Farbe der Lösungen ist ein reines, ins Grün spielendes Blau. Die dem Salze zugrunde liegende Base ist farblos, in Alkohol leicht, schwieriger in Äther löslich. Die Lösungen sind schwach rot gefärbt. Salzsäure scheidet aus der alkoholischen Lösung das Chlorhydrat aus. Das Acetat ist etwas leichter in Alkohol löslich als das Chlorhydrat.

Im Handel finden sich verschiedene Marken, die von einem reinen grünstichigen Blau ins Violett hinüberspielen.

Auf Wolle und Seide färbt man es in einem stark mit Schwefelsäure angesäuerten Bade, dem man nach und nach die alkoholische Blaulösung hinzugibt. Baumwolle beizt man zuvor, indem man sie zuerst mit einer starken Seifenlösung, darauf mit essigsaurer Tonerde behandelt. Man färbt dann schließlich in derselben Weise, jedoch in neutralem Bade aus.

Darstellung. Durch Erhitzen von Rosanilinbase mit überschüssigem Anilin unter Zusatz von Benzoesäure.

Das aus Pararosanilin dargestellte Blau zeichnet sich durch eine sehr reine grünstichige Nuance aus. Wie das gewöhnliche Triphenylrosanilin, wird es selten als solches angewandt, sondern dient hauptsächlich zur Darstellung der unten beschriebenen Sulfonsäuren.

Alkaliblau. Die Monosulfonsäure des Triphenylrosanilins oder vielmehr deren Salze spielen unter dem Namen Alkaliblau eine äußerst wichtige Rolle in der Farbenindustrie. Die Monosulfonsäure des Triphenylrosanilins bildet ein in Wasser schwer lösliches blaues Pulver. Die Alkalisalze lösen sich in Wasser mit schwach graublauer Farbe. Sie zeigen die für ihre Anwendung wichtige Eigenschaft, sich in alkalischer Lösung mit der Wolle und Seidenfaser zu vereinigen. In einem sauren Bade, dem Avivierbade, kommt darauf die Farbe zur vollständigen Entwicklung. Die Hauptanwendung findet das Alkaliblau in der Wollfärberei. Das Alkaliblau wird in folgender Weise gefärbt: Man netzt die Wolle oder Seide in einem Bade, dem man etwas Borax (etwa 15 % des zu färbenden Stoffes) hinzufügt. Man fügt die Farbstofflösung hinzu und zieht, während man auf dem Wasserbade erhitzt, so lange um, bis das Bad fast farblos geworden ist. Die Operation dauert 1—2 Stunden. Man nimmt heraus, spült in Wasser und bringt den Stoff in ein Avivierbad, dem man etwa 1 % Schwefelsäure hinzufügt. Die schwach graublaue Färbung des Stoffes nimmt in dem sauren Bade die volle blaue Färbung an.

Darstellung. Das Alkaliblau wird durch vorsichtige Behandlung des Triphenylrosanilins mit englischer Schwefelsäure dargestellt. Die durch Wasser ausgefällte Sulfonsäure wird gut ausgewaschen und durch Abdampfen mit Natronlauge in das Natronsalz verwandelt. Je nach der Qualität des angewandten Spritblaus erhält man grünstichige oder rotstichige Nuancen.

Wasserblau. Unter Wasserblau versteht man die höheren leichter löslichen Sulfonsäuren des Triphenylrosanilins. Sie unterscheiden sich vom Alkaliblau dadurch, daß sie in freiem Zustande leicht in Wasser löslich sind. Man unterscheidet außer den rötlichen und grünstichigen Handelsmarken Wasserblau für Seide und Wasserblau für Baumwolle. Ersteres ist ein Gemenge von Di- mit etwas Trisulfonsäure. Es wird aus wäßriger Lösung durch Säure und Kochsalz noch gefällt, während diese Eigenschaft dem letzteren, das Tri- neben Tetrasulfonsäure enthält, abgeht. In der Wollfärberei findet das Wasserblau selten Anwendung, da es dem Alkaliblau an Waschechtheit bedeutend nachsteht. Man färbt das Wasserblau auf Seide unter Zusatz von etwas Schwefelsäure. Baumwolle wird erst mit einer starken Seifenlösung, dann mit Alaunlösung behandelt und schließlich in schwach saurem Bade ausgefärbt.

Darstellung. Das Wasserblau wird durch länger andauernde und energischere Behandlung des Spritblaus mit konzentrierter Schwefelsäure dargestellt. Da die leicht löslichen Sulfonsäuren aus der schwefelsauren Lösung durch Wasser nur unvollständig fällbar sind, wird diese meist mit Kalk neutralisiert, wobei sich schwer lösliches Calciumsulfat ausscheidet, während das Kalksalz der Sulfonsäure in Lösung bleibt und aus dieser durch Abdampfen gewonnen wird.

Diphenylaminblau. Aus dem Diphenylamin wird ein blauer Farbstoff dargestellt, der dem aus Rosanilin dargestellten Blau sehr ähnlich ist, sich vor diesem jedoch durch eine viel reinere grünstichige Nuance auszeichnet. Das Diphenylaminblau läßt sich ebenso wie das Triphenylrosanilin in Sulfonsäuren verwandeln und kommt sowohl in der Form von Alkali- als auch von Wasserblau zur Verwendung.

Darstellung. Diphenylamin wird mit Oxalsäure oder Chlorkohlenstoff erhitzt und der entstandene Farbstoff durch Waschen mit Alkohol gereinigt.

Das durch Behandlung des Pararosanilins mit Anilin erhaltene Triphenylpararosanilin ist dem Diphenylaminblau sehr ähnlich, vielleicht sogar mit diesem identisch; es hat zurzeit das letztere in seiner Anwendung beinahe gänzlich verdrängt [1]). Auch aus Methyldiphenylamin wurde ein Blau dargestellt, das gegenwärtig aber fast vom Markt verschwunden ist.

Helvetiablau (G). Darstellung. 2 Mol. Diphenylaminmonosulfonsäure werden mit 1 Mol. Formaldehyd kondensiert. Die entstandene Methandisulfonsäure wird mit einem weiteren Mol. Diphenylaminmonosulfonsäure oxydiert. Verhält sich ähnlich dem Diphenylaminblau.

3. Diphenylnaphtylmethanfarbstoffe.

Viktoriablau B. Dieser den Rosanilinfarbstoffen nahe stehende Körper wird durch Einwirkung von α-Naphtylphenylamin auf Tetra-

---

[1]) Über die chemische Zusammensetzung dieser Körper s. auch: v. Baeyer u. Villiger (Ber. **37**, 2870; 1904); Lambrecht (Ber. **40**, 247; 1907).

methyldiamidobenzophenon gewonnen. Er färbt Wolle, Seide und tannierte Baumwolle mit schön und rein blauer Nuance an. Das Handelsprodukt ist ein violettschwarzes oder bronzeglänzendes Pulver, das in heißem Wasser und Alkohol mit tiefblauer Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt einen Niederschlag, der sich auf Zusatz von mehr Säure unter Braunfärbung löst. Natronlauge bewirkt eine rotbraune Fällung. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine rötlichbraune Lösung, die beim Verdünnen erst gelb, dann olivengrün und schließlich blau wird.

Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt **Viktoriablau 4 R**, das aus Tetramethyldiamidobenzophenon und Methylphenyl-α-naphtylamin gewonnen wird. Färbt rotstichiger als die Marke B.

Nachtblau entsteht aus Tetraäthyldiamidobenzophenon und p-Tolyl-α-naphtylamin. Liefert auf Seide lebhafte, auch bei künstlicher Beleuchtung grünstichigblau erscheinende Färbungen.

Neuviktoriablau (By), Viktoriablau R (B) (I) bildet sich durch Einwirkung von Michlerschem Keton auf Monoäthyl-α-naphtylamin und färbt etwas rotstichiger als Viktoriablau B.

Säureblau R (S) ist ein blaues Pulver, das in Wasser mit blauer Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt eine blaue Fällung, die in mehr Säure mit grauer bis rotbrauner Farbe löslich ist. Natronlauge läßt die Lösung in der Kälte unverändert; beim Kochen wird sie hellblau. Konz. Schwefelsäure gibt eine rotbraune Lösung, die beim Verdünnen mit H_2O blaugrün wird. Säureblau R wird unter Zusatz von 10 % Glaubersalz und 2 % konz. H_2SO_4 gefärbt und liefert auf Wolle ein schönes Mittelblau, das sich in stärkeren Färbungen für Dunkelmarineblau anwenden läßt. Die Färbungen sind sehr alkali- und walkecht. Der Farbstoff wird auch zum Übersetzen von Blauholzschwarz benutzt.

Säureblau B (S). Das Handelsprodukt stellt ein blaues Pulver dar. Die Lösung in Wasser ist blau: mit Salzsäure entsteht in derselben eine blaue Fällung, die in mehr Säure mit grüner bzw. rotbrauner Farbe löslich ist. Natronlauge ist in der Kälte ohne Änderung; beim Erhitzen wird die Lösung violett. Konz. Schwefelsäure gibt eine rotbraune Lösung, die beim Verdünnen blaugrüne Farbe annimmt. Anwendung: wie Säureblau R; liefert ein grünstichigeres und etwas klareres Blau als letzteres.

Säureviolett 5 B S (S). Dunkelviolettes Pulver, das sich in Wasser mit violetter Farbe löst. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung eine violette Fällung, die sich in mehr Säure mit schmutziggrüner, dann gelbbrauner Farbe löst. Mit Natronlauge tritt in der Kälte keine Veränderung ein; in der Wärme wird die Lösung rotviolett. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine gelbbraune Lösung, die beim Verdünnen blauviolett wird. Anwendung: wie Säureblau R; liefert auf Wolle ein alkaliechtes Violett, etwas rotstichiger als

Säureviolett 6 B N S (S). Ist ein violettes Pulver. Die wäßrige Lösung zeigt violette Farbe. Durch Salzsäure wird in derselben eine violette Fällung erzeugt, die in mehr Säure mit grüner, dann gelb-

brauner Farbe löslich ist. Zusatz von Natronlauge macht die Lösung blau, in der Wärme hellblau. Konz. Schwefelsäure gibt eine gelbbraune Lösung, die beim Verdünnen grün, dann blau wird. Anwendung: wie Säureblau R; färbt Wolle in der Nuance des Säurevioletts 6 B N (B). Die Färbungen sind alkali- und walkecht.

Säureviolett 7 B S (S). Violettes Pulver. Die wäßrige Lösung ist violett. Konz. Salzsäure gibt in derselben eine violette Fällung, die in mehr Säure mit grüner, dann gelbbrauner Farbe löslich ist. In kalter Natronlauge entsteht eine blaue, in heißer eine hellblaue Lösung. Konz. Schwefelsäure gibt eine gelbbraune Lösung, die beim Verdünnen grün, dann blau wird. Anwendung: wie Säureblau R; färbt auf Wolle ein sehr reines Blauviolett in der Nuance des Säurevioletts 7 B (B); die Färbungen sind aber alkaliecht.

Wollgrün S wird dargestellt durch Behandeln von Tetramethyldiamidobenzophenonchlorid mit β-Naphtol und Schwefelsäure. Das Handelsprodukt ist ein braunes Pulver, das in Wasser mit grünblauer Farbe löslich ist. Salzsäure gibt eine gelblichbraune Lösung; mit Natronlauge wird die Farbe rötlich. Konz. Schwefelsäure bildet eine violettbraune Lösung, die beim Verdünnen gelblichgrün wird.

Hierher gehört auch: **Chromblau** (By), ein Farbstoff, der als schwarze Paste in den Handel kommt und durch Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit α-Oxynaphtoesäure und Oxydation des entstandenen Produktes hergestellt wird. Färbt chromgebeizte Wolle blau — und wahrscheinlich

Naphtalingrün V (und Naphtalingrün konzentriert). Dunkelrotes Pulver, das in kaltem Wasser wenig, in heißem Wasser leicht löslich ist. Natronlauge erzeugt einen dunkelgrünen Niederschlag, Salzsäure macht die Lösung orangegelb; Zinnsalz und Salzsäure verwandeln die grüne Lösung in gelb, ohne sie selbst bei Siedhitze zu entfärben. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine orangegelbe Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser etwas grünlicher wird. Ist in Alkohol wenig mit grüner Farbe löslich. Wolle färbt sich in saurem Bade etwas blaustichiger als mit Säuregrün. Ist alkaliechter als Säuregrün.

Brillantwalkgrün B (C) ist ein bläulichgrünes Pulver, das sich in Wasser mit gleicher Farbe auflöst. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen braungelben, Natronlauge einen hellorange gefärbten Niederschlag. Konz. Schwefelsäure gibt eine braungelbe Lösung, aus der durch Verdünnen mit Wasser ein gelblichgrüner Niederschlag entsteht. Färbt Wolle aus saurem Bade.

4. Rosolsäurefarbstoffe.

Gelbes Korallin. Das mit diesem Namen bezeichnete Produkt ist nicht einheitlicher Natur. Wenn auch nicht den Hauptbestandteil desselben, so doch die beststudierte in dem technischen Farbstoff enthaltene Verbindung bildet die Pararosolsäure $C_{19}H_{14}O_3$.

Außer dieser Verbindung sind darin noch Homologe, sowie eine Anzahl von anderen Verbindungen enthalten, die dieser in den färbenden Eigenschaften sehr nahe stehen, so z. B. die eigentliche Rosolsäure. Beide Körper bilden in reinem Zustande rote Krystalle mit blauem Reflex, die sich nicht in Wasser, dagegen ziemlich leicht in Alkohol, Äther und konzentrierter Salzsäure lösen. Ihre Lösungen sind goldgelb gefärbt. Mit saurem schwefligsauren Natron verbinden sie sich zu farblosen Verbindungen. Reduzierende Agenzien führen sie in die entsprechenden Leukorosolsäuren über. Mit Alkalien verbinden sich die Rosolsäuren zu prachtvoll rotgefärbten wasserlöslichen Salzen.

Das **Aurin** des Handels (Natronsalz) bildet orangegelbe, grünschillernde Massen, die sich mit schön roter Farbe in Wasser lösen.

Darstellung: Erhitzen eines Gemisches von Phenol mit Oxalsäure und Schwefelsäure.

Rotes Korallin (Päonin). Unter diesem Namen kommt ein Produkt in den Handel, das aus Aurin durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck erzeugt wird. Wahrscheinlich findet dabei eine teilweise Substitution der Hydroxyle durch Amidogruppen statt. Das Produkt zeigt einen viel röteren Ton als das Aurin, ist diesem jedoch in den sonstigen Eigenschaften ähnlich. Aus der alkalischen Lösung fällt durch Säuren ein roter Niederschlag.

Das Aurin und das rote Korallin finden in der Färberei nur eine sehr beschränkte Anwendung. Beide lassen sich weder auf Wolle noch auf Seide gut fixieren. Baumwolle läßt sich mit rotem Korallin auf ähnliche Weise wie mit Eosin (unter Zusatz von Bleiacetat) färben, doch ist diese Färbung sehr vergänglicher Natur. Die Rosolsäurefarbstoffe bilden mit Metallsalzen schöne Lacke, die in der Tapetenfabrikation ziemlich starke Anwendung finden. Papier färbt man häufig durch bloßes Tränken mit den alkalischen Lösungen der Farbstoffe.

Chromviolett (G) (By) ist das Natriumsalz der Aurintricarbonsäure und bildet sich beim Erwärmen eines Gemisches von Salicylsäure, konz. Schwefelsäure, Holzgeist und Natriumnitrit. Dieser Farbstoff fixiert sich namentlich auf Chrombeizen mit violetter Farbe. Er findet hauptsächlich in der Kattundruckerei Anwendung. Das Handelsprodukt stellt ein braunes, in Wasser mit braunroter Farbe lösliches Pulver dar. Natronlauge gibt eine hellbraune Lösung; Salzsäure schlägt die Säure nieder. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine braune Lösung, aus der beim Verdünnen die Farbstoffsäure ausfällt.

5. Phtaleine.

Aurotin, das Natriumsalz des Tetranitrophenolphtaleins, scheint nicht mehr in den Handel zu gelangen.

Fluorescein ($C_{20}H_{12}O_5$) entsteht durch Erhitzen von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid mit 2 Mol. Resorcin auf 190—200° und bildet im reinen Zustande ein gelbrotes Pulver oder mehr oder weniger ausgebildete hellgelbe bis dunkelrote Krystalle, je nach dem Lösungsmittel, aus dem es gewonnen wurde. Es ist weder unzersetzt schmelzbar noch

flüchtig, verträgt ohne Veränderung eine Temperatur von 280° C, zersetzt sich jedoch darüber hinaus unter Bräunung und schließlicher Verkohlung. In Wasser ist es fast unlöslich, es löst sich jedoch ziemlich reichlich in Alkohol und Äther, noch leichter in Eisessig. Diese Lösungen zeigen meist nur eine schwache Fluoreszenz.

Das Fluorescein besitzt einen ausgesprochenen Säurecharakter und bildet mit Alkalien Salze, die sich leicht in Wasser lösen, und deren selbst sehr verdünnte Lösungen eine prachtvoll grüne Fluoreszenz zeigen. Das Fluorescein bildet das wichtige Zwischenprodukt für die Darstellung einer großen Anzahl von Phtalsäurefarbstoffen, findet aber auch wohl hier und da als gelber Farbstoff Verwendung und wird zu diesem Zwecke von einigen Farbenfabriken in Form eines Alkalisalzes unter der Bezeichnung Uranin in den Handel gebracht. Das Fluorescein färbt sich auf Wolle und Seide im sauren Bade und erzeugt ein grünstichiges Gelb, das leider sehr wenig licht- und luftbeständig ist. Für die Beurteilung eines Handelsproduktes ist die Reinheit der Färbung, vor allem aber die Qualität eines daraus dargestellten Eosins maßgebend.

Aus den gechlorten Phtalsäuren werden gechlorte Fluoresceine dargestellt und zur Herstellung der unter den Namen Phloxin, Cyanosin und Rose bengale in den Handel gebrachten Farbstoffe benutzt. Diese Produkte zeichnen sich vor dem chlorfreien Körper durch eine viel geringere Fluoreszenz aus.

Chrysolin wird durch Erhitzen eines Gemisches von Resorcin, Phtalsäureanhydrid, Benzylchlorid und Schwefelsäure gewonnen. Färbt Seide und Wolle gelb.

Eosin, Tetrabromfluoresceinnatrium (oder -Kalium). Die freie Säure bildet in reinem Zustande ein rotgelbes Pulver oder gelbrote, mehr oder weniger ausgebildete Krystalle. Sie löst sich sehr wenig in Wasser, etwas leichter in Alkohol und Eisessig, nicht in Benzol. Aus alkoholischer Lösung kann sie in alkoholhaltigen Krystallen gewonnen werden. Sie ist eine ziemlich starke zweibasische Säure und bildet mit Alkalien leicht lösliche Salze.

Während die Lösungen der Eosinsäure nicht fluoreszieren, zeigen die ihrer Salze eine starke gelbe Fluoreszenz. Beim Ansäuern verschwindet diese, bei genügender Konzentration unter Ausfällung des Farbstoffes. In den Handel kommt gewöhnlich das Natriumsalz. Es bildet ein rotes Pulver, das sich sehr leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol löst. Aus der wäßrigen Lösung der Eosinsalze fällen Metallsalze, z. B. Blei-, Zink-, Zinn- und Tonerdesalze, schön gefärbte Lacke. Durch Natriumamalgam wird das Eosin entfärbt; macht man die entstehende Lösung unter Zusatz von Kaliumchromat alkalisch, so tritt die grüne Fluoreszenz des Fluoresceins auf. Wendet man Zinkstaub an, so geht die entfärbte Lösung wieder in Eosin über.

Das Eosin ist einer der brillantesten roten Farbstoffe. Es erzeugt auf Wolle und Seide einen ganz eigentümlichen gelbstichigen Ton. Zur Färbung von Baumwolle fügt man dem Bade etwas Bleiacetat hinzu. Der entstandene Bleilack fixiert sich alsdann allmählich auf der Faser.

Im Handel kommen gelbstichige und blaustichige Eosine vor, die sich hauptsächlich durch ihren Bromgehalt voneinander unterscheiden. Im allgemeinen zeigen die bromärmeren Produkte eine gelblichere Nuance als die bromreicheren.

Das Eosin wird durch Bromieren des Fluoresceins in alkoholischer Lösung dargestellt.

Spriteosin. Primrose. Eosin B B (Monomethyl- oder Äthyleosin). Die primären Äther des Eosins verhalten sich vermöge des einen noch freien Hydroxyls wie einbasische Säuren. Ihre Salze sind in Wasser fast unlöslich, 50 proz. Weingeist löst sie leicht, absoluter Alkohol sehr wenig. Im Handel ist meistens das Natrium- oder Kaliumsalz vertreten. Vor den wasserlöslichen Eosinen zeichnet sich das Spriteosin durch einen bläulicheren Ton aus. der namentlich auf Seide prachtvolle Effekte erzeugt. Die konz. Lösung des Spriteosins ist gelblichrot; beim Verdünnen wird sie rosa mit schön gelbgrüner Fluoreszenz. Wie das wasserlösliche Eosin gibt es mit den meisten Metallsalzen schön gefärbte Lacke.

Dinitro - dibromfluorescein (Safrosin, Nopalin, Eosinscharlach). Der Farbstoff ist eine starke Säure, die aus Alkohol und Eisessig, worin sie sich nur schwierig löst, in Form von gelben Nadeln krystallisiert. Die Salze lösen sich leicht in Wasser; die Farbe der konzentrierten Lösung ist gelbrot, die der verdünnten rosa. Die Lösungen zeigen keine Fluoreszenz, wodurch sich der Körper scharf von den Eosinen unterscheidet. Eine ammoniakalische Lösung wird durch Zinkstaub entfärbt, nimmt aber durch Oxydation an der Luft eine blaurote Färbung an. In den Handel kommt meist das Natronsalz.

Der Farbstoff besitzt eine bläulichere Nuance als die Eosine und zeichnet sich vor diesen durch größeres Färbevermögen aus. Er wird hauptsächlich für Wolle, weniger für Seide und Baumwolle benutzt. Namentlich diente er vor Entdeckung der Azofarbstoffe, mit gelben Farbstoffen (besonders Dinitronaphtol) gemischt, zur Erzeugung scharlachroter Töne.

Darstellung. Das Dinitro-dibromfluorescein wird durch sukzessive Behandlung des Fluoresceins mit Salpetersäure und Brom oder durch Behandlung des Eosins mit Salpetersäure dargestellt.

Tetrajodfluorescein. Erythrosin. Eosin T. Das Tetrajodfluorescein ist in seinen chemischen Eigenschaften dem Eosin sehr ähnlich, unterscheidet sich von diesem jedoch durch den viel bläulicheren Ton sowie durch das Fehlen der Fluoreszenz. Es ist sehr leicht dadurch zu erkennen, daß es im Probieröhrchen mit Schwefelsäure erhitzt violette Joddämpfe entwickelt. Es erzeugt namentlich auf Seide ein sehr schönes Rosa und findet fast nur in der Seiden- und Papierfärberei Verwendung.

(S. auch: F. Jean (Revue générale de Chimie pure et appl. **10**, 419 (1907); Chem. Zentralbl. **1908**, I, 559). Über eine Methode, die Anwesenheit von Rose bengale (Tetrajoddichlorfluoresceinkalium) im Erythrosin (Tetrajodfluoresceinkalium) nachzuweisen.)

Phloxin, Cyanosin und Rose bengale. Diese Körper stehen zu den aus gechlorten Phtalsäuren dargestellten Di- und Tetrachlorfluoresceinen in demselben Verhältnis wie Eosin, Spriteosin und Erythrosin zum gewöhnlichen Fluorescein. Phloxin ist das Bromderivat, Rose bengale das Jodderivat; sie zeigen in Lösung keine Fluoreszenz; diese kommt jedoch an der damit gefärbten Seide zum Vorschein. Cyanosin ist der Äthyläther des Phloxins und ist, den Eosinäthern analog, nur in verdünntem Weingeist löslich.

Vor den chlorfreien Eosinen zeichnen sich diese Derivate durch blaustichigere Nuance aus; sie gehören zu den schönsten roten Farbstoffen und finden fast ausschließlich in der Seidenfärberei Verwendung.

Cyklamin (Monnet) ist ein schwefelhaltiges Phtalein, das durch Bromieren des Thiodichlorfluoresceins erhalten wird und Seide und Wolle in neutralem Bade bläulichrot anfärbt. Es löst sich mit fuchsinroter Farbe in Wasser; die Lösung fluoresziert nicht; Salzsäure scheidet daraus die Farbsäure ab. Natronlauge ist ohne Einwirkung. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine orangefarbige Lösung.

Rhodamin B (B) (I) (H). Dieser Farbstoff kann als Fluorescein aufgefaßt werden, in dem zwei Hydroxyle durch zwei äthylierte Amidogruppen ersetzt sind. Man erhält ihn durch Erhitzen von Diäthyl-m-amidophenol mit Phtalsäureanhydrid oder durch Einwirkung des Fluoresceinchlorids auf Diäthylamin. Das Rhodamin besitzt vermöge seiner stickstoffhaltigen Gruppen basische Eigenschaften. Es färbt Seide, Wolle und tannierte Baumwolle mit einer bläulichroten Nuance, die an Schönheit die Eosinfarben überflügelt. Das Rhodamin ist ziemlich lichtecht.

Das Handelsprodukt ist ein rotes Pulver, das in Wasser und in Alkohol mit roter Farbe löslich ist. Verdünnte Lösungen zeigen starke Fluoreszenz. Natronlauge bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung; beim Erhitzen entstehen rote Flocken und es wird Geruch nach Dimethylamin bemerkbar. Ein Überschuß an Salzsäure gibt eine gelbstichigrote Lösung, die beim Verdünnen violettstichig wird. Löst sich in konz. Schwefelsäure (unter Salzsäureentwickelung) mit bräunlichgelber Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser gelblichrot und dann blaustichigrot wird. Ganz ähnlich, nur in der Nuance verschieden, färben: **Rhodamin 3 B** (ist der Äthylester der vorigen Verbindung), **Rhodamin G** (besteht der Hauptsache nach aus Triäthylrhodamin) und **Rhodamin 6 G** (Äthylester des sym. Diäthylrhodamins).

Rhodamin S wird erhalten durch Erhitzen von Bernsteinsäureanhydrid und Dimethyl-m-amidophenol. Das Handelsprodukt löst sich in Wasser mit roter Farbe und gelber Fluoreszenz. Natronlauge entfärbt. Wird zum Färben von Baumwolle an Stelle des Safflorkarmins benutzt. Die ungebeizte Faser färbt sich in essigsaurem Bad sehr schön rosarot.

Solidsäureeosin G (H), ein rotes Pulver, das sich leicht in Wasser mit grüngelber Fluoreszenz auflöst; Natronlauge macht die Lösung stark rotgelb und vermindert die Fluoreszenz; Salzsäure ist ohne Wirkung. Konz. Schwefelsäure erzeugt eine hellgelbe Lösung. Färbt

Wolle mit 10 % Glaubersalz und 4 % Schwefelsäure in sehr reinen fluoreszierenden Rosatönen. Die Lichtechtheit ist besser als diejenige der Rhodamin 6 G-Färbungen.

Ähnliche Farbstoffe sind Echtsäurephloxin A, Baumwollrhodin B S, Irisamin.

Hierher gehören auch Farbstoffe, die als Violamine oder Echtsäureviolett bezeichnet werden. Sie bilden sich durch Erhitzen von Fluoresceinchlorid mit Anilin (und analogen Aminen) und darauffolgendes Sulfonieren oder durch Kondensation von m-Oxydiphenylamin (und seinen Analogen) mit Phtalsäureanhydrid.

Violamin B oder Echtsäureviolett B (H) stellt ein dunkelviolettes Pulver dar, das in Wasser mit violetter Farbe löslich ist. Salzsäure fällt aus der wäßrigen Lösung blaue Flocken; Natronlauge bewirkt keine Veränderung. Mit Schwefelsäure bildet sich eine gelbrote Lösung, die beim Verdünnen blaue Flocken ausscheidet. Färbt Seide und Wolle in violetten Tönen, die ziemlich licht- und walkecht sind. Ihm stehen nahe Violamin R, Violamin G (Säurerosamin A), Violamin 2 R (Echtsäureblau R).

Gallein und Cörulein. Das Gallein wird durch Erhitzen von Gallussäure mit Phtalsäureanhydrid gewonnen. Es bildet ein in Wasser unlösliches braunes Pulver, das in Alkalien mit roter, bei deren Überschuß mit blauer Farbe löslich ist.

Das Gallein ist an und für sich für die Färberei von geringer Bedeutung; es bildet jedoch das Ausgangsmaterial zur Darstellung des für die Kattundruckerei wichtigen Cöruleins.

Cörulein entsteht durch Erhitzen des Galleins mit konz. Schwefelsäure auf ca. 200°.

Es bildet ein bläulichschwarzes, in Wasser, Alkohol und Äther unlösliches Pulver. Es löst sich wenig in Eisessig mit grüner Farbe. Mit Natriumbisulfit bildet es eine farblose lösliche Verbindung. Letzteres Verhalten und die Eigenschaft, mit Chromoxyd und Tonerde Lacke zu bilden, ermöglichen seine Anwendung in der Färberei und Druckerei.

Man druckt die Bisulfitverbindung gemischt mit Chromacetat auf und dämpft. Durch letztere Prozedur wird die Bisulfitverbindung zersetzt und der Chromoxydlack hergestellt. Das Cörulein erzeugt auf diese Weise ein dunkles, sehr seifen- und lichtechtes Grün. Auch für die Färberei auf gechromter Wolle wird das Cörulein vielfach benutzt.

Handelsprodukte: Cörulein in Teig, eine schwarze Paste, und Cörulein S in Pulver oder in Teig (die Bisulfitverbindung).

VI. Oxychinone und Chinonoxime.

1. Anthracenfarbstoffe.

Die Anthracenfarben finden ihre Hauptverwendung im Kattundruck und in der Baumwollenfärberei; auch in der Wollfärberei werden große Mengen davon konsumiert. Die damit erzeugten Töne zeichnen sich durch große Beständigkeit aus.

Alizarin (Dioxyanthrachinon) ($C_{14}H_8O_4$)[1]. Das Alizarin bildet in reinem Zustande rotbraune Nadeln. Sein Schmelzpunkt liegt bei 289—290°; es sublimiert bei höherer Temperatur in roten Nadeln und ist fast unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heißem Wasser. Kalter Alkohol löst es ebenfalls schwer; siedender etwas leichter, ziemlich leicht Eisessig, Methylalkohol, Aceton und Glycerin. Alle diese Lösungen besitzen eine gelbrote Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure ist selbst bei einer Temperatur von 150—200° ohne Wirkung auf dasselbe. Von siedender Alaunlösung wird es nicht aufgenommen. Gegen Alkalien verhält es sich wie eine schwache zweibasische Säure. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, die primären mit roter, die sekundären mit purpurvioletter Farbe. Erstere entstehen namentlich beim Auflösen des Alizarins in Carbonaten und anderen alkalisch reagierenden Salzen, letztere durch überschüssige kaustische Alkalien. Die Erd-, Alkali- und Schwermetalle bilden meist schwerlösliche Lacke, die sich durch mehr oder weniger charakteristische Färbungen auszeichnen. Diese entstehen durch Fällung der Alizarinalkaliverbindungen mit den betreffenden Metallsalzen sowie durch direkte Vereinigung des Alizarins mit Metalloxyden. Die verschiedenen Färbungen der Alizarinlacke sind für die Färbereien von großer Wichtigkeit und gestatten die Erzeugung ganz verschiedener Nuancen, die vom feurigen Rot bis zum tiefen Schwarzviolett variieren.

Das Alizarin fixiert sich einzig und allein in Form dieser Lacke auf der Faser; es sind hauptsächlich die Tonerde-, Chrom- und Eisenlacke, die in der Färberei eine Rolle spielen.

Das künstliche Alizarin kommt in der Regel in Form einer Paste in den Handel. Der Gehalt der Alizarinpaste schwankt zwischen 20 und 60 %, doch ist eine 20 proz. Paste die gebräuchlichste. Die Konsistenz der Paste gibt über deren Farbstoffgehalt keine Anhaltspunkte. Eine ganz neutrale Ware ist dünnflüssig; dicke Pasten, wie sie von manchen Konsumenten vorgezogen werden, enthalten eine geringe Spur freier Säure. Für Export wird auch 100 proz. Alizarin fabriziert, das teilweise durch Auflösen in Natronlauge und Wiederausfällen mit Säure usw. in 20 proz. Paste übergeführt oder dann in Form einer alkalischen Lösung direkt ins Färbebad gegeben und dort durch eine geeignete Säure gefällt wird. Auch findet sich Alizarin in Mischung mit Stärke in Form von Stücken im Handel. Man hat auch andere Mittel zur Herstellung hochprozentiger bzw. trockener Ware gemacht. (S. Gnehm, „Anthracenfarbstoffe“, 1897, 33.)

Reines Alizarin, sog. Alizarin mit Blaustich (Alizarin VI usw.), färbt tonerdegebeizte Baumwolle blaustichig rot und mit Eisen gebeizte rein violett.

In der käuflichen Ware können neben Alizarin noch andere Körper: Anthrapurpurin, Flavopurpurin, sodann nicht färbende Substanzen

---

[1]) Prüfung roter Küpenfarbstoffe gegenüber Alizarinrot und Pararot. S. a. Dr. F. Felsen: „Türkischrot und seine Konkurrenten“. Berlin 1911, S. 94.

wie Oxyanthrachinon, Anthraflavinsäure, Isoanthraflavinsäure usw. enthalten sein.

Zur Wertbestimmung begnügt man sich oft mit einer Probefärbung; für genauere Kenntnis der Beschaffenheit ist eine weitergehende Untersuchung notwendig.

Bestimmung des Trockengehaltes. Etwa 20 g der fraglichen Paste werden in einer gewogenen Platinschale im Luftbade bei 100 bis 110° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Durch Verbrennen des Rückstandes erhält man die Menge der Aschenbestandteile.

Um Oxyanthrachinon (und Anthraflavin- bzw. Isoanthraflavinsäure) nachzuweisen, löst man eine Probe mit Natronlauge, versetzt heiß mit Baryumchloridlösung und filtriert den Niederschlag. Zum Filtrat setzt man bei Siedehitze Sodalösung, filtriert wieder, läßt erkalten und säuert mit Salzsäure an. Oxyanthrachinon bzw. Anthra- oder Isoanthraflavinsäure scheiden sich in gelben Flocken aus.

Für die Musterfärbungen im Laboratorium bedient man sich am besten eines mit Beizen bedruckten Kattuns. Man findet eigens für diesen Zweck präparierten Kattun im Handel, auf dem die verschiedenen Beizen in gleich breiten, parallelen Streifen aufgedruckt sind. Gewöhnlich befindet sich darauf reine Tonerdebeize, reine Eisenbeize und ein Gemenge von beiden. Man schneidet einen solchen Kattunlappen quer durch diese Streifen in zwei genau gleiche Hälften und färbt auf diese die zu vergleichenden Farbenmuster quantitativ aus.

Je nach Umständen wird die Probefärbung zweckmäßiger auf türkischrot vorgebeizte Lappen oder Stränge ausgeführt. Hierbei kann dann auch das Verhalten der zu untersuchenden Ware bei der Avivage taxiert werden.

Darstellung. Das künsliche Alizarin wird durch Erhitzen der Anthrachinonmonosulfonsäure mit kaustischem Natron unter Zusatz eines Oxydationsmittels (Kaliumchlorat oder Salpeter) dargestellt.

Das aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure gefällte Alizarin wird sorgfältig ausgewaschen und in Teigform in den Handel gebracht.

Anthrapurpurin (Isopurpurin), 1 . 2 . 7-Trioxyanthrachinon, krystallisiert in orangefarbenen wasserfreien Nadeln, die sich leicht in Alkohol und Eisessig, schwierig in Äther lösen und über 330° schmelzen. Die alkalische Lösung ist etwas röter als die des Alizarins. Von dem Purpurin unterscheidet es sich durch die geringe Löslichkeit in siedender Alaunlösung. Es färbt auf Tonerdebeize etwas gelblicher rot als das Alizarin, auf Eisenbeize erzeugt es ein graues Violett von geringem Wert.

Reines Anthrapurpurin ist in den Handelsmarken Alizarin G D, R X, Sx extra, Sx, R T, W G (für Wolle) enthalten.

Flavopurpurin, 1 . 2 . 6-Trioxyanthrachinon. Das reine Flavopurpurin krystallisiert in wasserfreien gelben Nadeln, die sich fast nicht in Wasser, leicht in kaltem Alkohol sowie in Eisessig lösen. Der Schmelzpunkt liegt über 330°.

Die Lösung in Alkalien ist röter als die des Anthrapurpurins. Beim Verdünnen mit Wasser wird sie schmutzig gelbrot. Kohlensaures Natron löst es mit gelbroter Farbe. Es erzeugt auf Tonerdebeize ein sehr gelbes Rot, auf Eisenbeize ein rotes Violett.

Das reine Flavopurpurin findet sich in den Handelsmarken Alizarin G I, R G, S D G, X, Nr. 10, F A, Alizarinrot W G G (für Wolle).

Alizarin, Anthrapurpurin und Flavopurpurin lassen sich durch die verschiedene Färbung ihrer alkalischen Lösungen unterscheiden. Alizarin gibt mit Tonerdebeizen die „blaustichigsten" Rot, die schönsten „Rosa" und „Violett". Anthrapurpurin liefert gelbere Töne als Alizarin, weniger gelbe als Flavopurpurin. Flavopurpurin liefert die gelbstichigsten Töne; die Färbungen des letzteren werden aber beim Avivieren stärker angegriffen.

Zur Beurteilung von Alizarinpaste empfiehlt Perkin (J. Chem. Ind. **1894**, 496) folgendes Verfahren:

Man löst 5 g der Paste (20 proz.) mit destilliertem Wasser zu 1 L., mischt 5 ccm davon mit 5 ccm einer 2 proz. Pottaschelösung, verdünnt auf 500 ccm und vergleicht die Färbung.

Bei einiger Übung gelingt es leicht, auf diese Weise selbst sehr geringe Nuancenunterschiede zu erkennen, z. B. einen Zusatz von 3—5 % Anthrapurpurin zu Alizarin.

Auch die Zusammensetzung einer Paste kann bis zu einem gewissen Grade ermittelt werden, indem Mischungen von Alizarin mit Anthrapurpurin klare und helle, solche von Alizarin mit Flavopurpurin erheblich dunklere Lösungen geben.

Unter den Handelsprodukten finden sich auch zahlreiche Gemische dieser drei Oxyanthrachinone nach variablen Verhältnissen.

Alle diese Erzeugnisse werden nach dem beim „Alizarin" beschriebenen Verfahren geprüft.

Flavopurpurin und Anthrapurpurin entstehen durch Verschmelzen der beiden isomeren Anthrachinondisulfonsäuren, und zwar entsteht das Flavopurpurin aus der α-Säure, das Anthrapurpurin aus β-Säure. Beide bilden häufige Gemengteile des käuflichen Alizarins.

Purpurin (1 . 2 . 4-Trioxyanthrachinon).

Das Purpurin krystallisiert aus wasserhaltigem Alkohol in langen orangeroten Nadeln, die 1 Molekül Krystallwasser enthalten und bei 100° unter Rotfärbung wasserfrei werden. Es sublimiert schon bei etwa 150° in roten federartigen Nadeln und schmilzt bei 253°. In kochendem Wasser ist es viel löslicher als Alizarin, ebenso in Alkohol und Äther. Die Lösung in Alkalien ist rot, in dünnen Schichten purpurfarbig. Eine verdünnte alkalische Lösung wird an Luft und Licht sehr schnell gebleicht. Mit Kalk und Baryt gibt es in heißem Wasser völlig unlösliche Lacke. Kochende Alaunlösung nimmt das Purpurin ziemlich reichlich unter Bildung einer gelbroten, stark fluoreszierenden Flüssigkeit auf, aus der sich beim Erkalten ein Niederschlag abscheidet, der neben freiem Purpurin den Tonerdelack desselben enthält.

Wird die Lösung von Purpurin in Soda mit einer ungenügenden Menge von Alaun versetzt, so entsteht ein unlöslicher rosenroter Lack. Auf Tonerdebeizen erzeugt das Purpurin scharlach- bis dunkelrote Töne, die durch Seife besonders lebhaft werden.

Das künstliche Purpurin entsteht durch Oxydation des Alizarins mit Braunstein oder Arsensäure und Schwefelsäure und kommt unter der Bezeichnung „Alizarin Nr. 6“ oder Purpurin in Form einer 20 proz. Paste in den Handel.

Es hat im ganzen wegen seiner geringen Lichtechtheit und seines hohen Preises wenig Verwendung gefunden, da man mit dem leichter zugänglichen und solideren Anthrapurpurin die gleiche Nuance herstellen kann.

Seines satten Chromlackes wegen findet es in der Baumwolldruckerei Anwendung.

Anthragallol (1 . 2 . 3-Trioxyanthrachinon). Dieser Körper entsteht durch Einwirkung von Benzoesäure auf Gallussäure bei Gegenwart wasserentziehender Mittel. Das Anthragallol fixiert sich auf Chrombeize mit tief brauner Farbe und findet unter dem Namen „Anthracenbraun“ oder „Alizarinbraun“ ziemlich starke Verwendung in der Wollfärberei. Es stellt eine dunkelbraune Paste dar. Das Anthragallol ist in konzentrierter Schwefelsäure sowie in Alkalien mit brauner Farbe löslich.

Alizarinorange (β-Nitroalizarin). Das β-Nitroalizarin bildet gelbliche Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 244 °. Es sublimiert unter teilweiser Verkohlung in gelben Blättchen. In betreff seiner Löslichkeit in Wasser, Alkohol, Eisessig usw. verhält es sich dem Alizarin sehr ähnlich. Seine Salze lösen sich mit purpurroter Farbe in Wasser, werden jedoch durch einen Alkaliüberschuß gefällt. Das Nitroalizarin gibt mit Kalk und Baryt braune Lacke. Es erzeugt auf Tonerdebeize ein rötliches Orange, auf Eisenbeize ein rotes Violett. Es bildet den Hauptbestandteil der unter der Bezeichnung Alizarinorange A, D, Alizarin O R, O G usw. im Handel befindlichen Produkte, die eine bräunlichgelbe Paste darstellen. Das β-Nitroalizarin entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Alizarin, das zu diesem Zweck entweder in Eisessig oder Nitrobenzol suspendiert oder auf Flächen in dünnen Schichten ausgebreitet wird, oder durch Nitrieren des Alizarinborsäureesters.

Dem vorigen ähnlich ist:

Alizaringelb G (H) (β-Nitroflavopurpurin).

Alizarinmarron (B) ist eine dunkelrotbraune 20 proz. Paste, die wahrscheinlich aus einem Gemisch verschiedener Amidoalizarine mit Amidopurpurin besteht. Löst sich in Natronlauge mit violetter Farbe und färbt auf Tonerdebeize in Bordeauxtönen, mit Chrombeizen in tiefbraunen Nuancen.

Alizaringranat R (H) und **Alizarinkardinal** (By) bestehen aus α-Amidoalizarin und stellen rotbraune Pasten dar. Der Tonerdelack ist violettrot; der Chromlack stahlblau.

Alizarinrot S, Alizarin W S ist das Natriumsalz der Alizarinmonosulfonsäure und findet sich im Handel als orangefarbiges Pulver, das sich in Wasser und Alkohol mit rötlichgelber Farbe löst. Die Lösung wird durch Salzsäure heller, durch Natronlauge violett gefärbt. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine gelbrote Lösung. Eignet sich zum Färben gebeizter Wolle. Der Tonerdelack ist lebhaft scharlachrot; mit Chrombeize lassen sich braune, mit Eisen violette und mit Zinn orangegelbe Färbungen erzeugen.

Ähnliche Farbstoffe sind Alizarin 2 S (Natriumsalz der Anthrapurpurinmonosulfonsäure) und Alizarin 3 S (Natriumsalz der Flavopurpurinmonosulfonsäure), die in gelbstichigeren Tönen anfärben.

Alizarinbordeaux B (By) ist ein Tetraoxyanthrachinon und wird durch Behandeln von Alizarin mit rauchender Schwefelsäure und darauffolgendes Verseifen des zuerst entstandenen Tetraoxyanthrachinonschwefelsäureesters dargestellt. Das Handelsprodukt ist eine braunrote Paste, die sich in Natronlauge mit rotvioletter Farbe löst. Wird in der Baumwoll- und Wollfärberei gebraucht. Die Tonerdelacke sind bordeauxrot, die Chromlacke violettblau und sehr echt gegen Licht, Seife und Säuren.

Verwandte Verbindungen finden sich als Bordeaux „G", „B D", „G G", „G D", „G D D" im Handel und werden namentlich in Verbindung mit Chrombeizen in der Wollfärberei gebraucht.

Alizarincyanin R (By). Zur Darstellung dieses Farbstoffes wird Alizarinbordeaux in schwefelsaurer Lösung mit Braunstein oxydiert und das gebildete Zwischenprodukt mit verdünnten Säuren zersetzt. Dabei bildet sich Pentaoxyanthrachinon. Das Handelsprodukt ist eine dunkelbraune Paste, die in Wasser unlöslich, dagegen in Natronlauge mit blauer Farbe löslich ist. Salzsäure fällt aus der alkalischen Lösung den Farbstoff als dunkelblauen Niederschlag. Auf chromgebeizter Wolle entstehen Lacke, die denen des Alizarinblaus sehr ähnlich sind.

Alizarincyanin G (By). Der Farbstoff bildet sich beim Behandeln des bei der Darstellung von Alizarinpentacyanin R auftretenden Zwischenproduktes mit Ammoniak. Das Handelsprodukt stellt eine schwarze, in Wasser unlösliche Paste dar, die sich in Natronlauge oder Ammoniak mit blaugrüner Farbe auflöst. In konzentrierter Schwefelsäure ist der Farbstoff mit roter Farbe löslich. Chromgebeizte Wolle wird in grünstichig blauen Tönen angefärbt. Die Färbungen zeichnen sich durch große Licht- und Alkaliechtheit aus.

Von Alizarincyaninen kommen weitere Marken; 2 R, 3 R, R A, R A extra, 3 R A, R G, G, G extra, G G, W R R, W R B, G S extra, 3 R S, R S, R extra, R R, P in den Handel.

Alizarinviridin in Teig (By) gibt einen grünen Chromlack. Eignet sich speziell auch für Baumwolldruck auf geöltem wie ungeöltem Stoff. (Ist ein sulfoniertes Chinizaringrün.)

Nahe steht ihm das Anthrachinongrün G X (B) (Friedländer und Schick, Zeitschr. f. F. u. Textil-Ch. **1904**, 220).

Alizarincyaningrün (By) findet sich im Handel in Form einer schwarzen kochsalzhaltigen Paste, die in Wasser und Alkohol wenig mit grüner Farbe löslich ist. Salzsäure und Natronlauge verändern die Farbe der wäßrigen Lösung nicht. Setzt man einen Überschuß an Säure zu, so entsteht ein Niederschlag und die Flüssigkeit wird gelblichgrün. Der von Kochsalz befreite nud getrocknete Farbstoff ist ein dunkelblauschwarzes Pulver, das sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe auflöst. Beim Zugießen von Wasser wird die Lösung grün und der Farbstoff fällt aus. Kann auf Wolle aus saurem Bade und mit Hilfe von Chrombeizen fixiert werden.

Alizarincyaningrün G extra und E kommen auch in Pulverform in den Handel. (Friedländer u. Schick, Zeitschr. f. F. u. Textil-Ch. **1903**, 439.)

Alizarincyaningrün 3 G in Teig (By) (Monit. scient. **1905**, 200) ist eine grüne Paste. Die wäßrige Lösung zeigt grünliche Farbe; Salzsäure, Natronlauge und Sodalösung bewirken zunächst keine Änderung, dann aber entsteht ein Niederschlag. Konz. Schwefelsäure gibt eine bläulichgrüne Lösung.

Alizarincyaninschwarz G (By) stellt eine dunkelbraune, in Wasser unlösliche Paste dar. Beim Versetzen mit verdünnter Salzsäure entsteht eine violettrote Lösung; überschüssige Salzsäure scheidet orangerote Flocken ab. Natronlauge präzipitiert aus der salzsauren Lösung schwärzliche Flocken. Der trockene Farbstoff löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe; die Lösung scheidet beim Verdünnen mit Wasser orangerote Flocken ab. Er liefert auf Chrombeizen ein sehr licht- und walkechtes Schwarz und ist wahrscheinlich die Sulfonsäure vom Toluid des Purpurins. Hierher zählt auch das Alizarinblauschwarz.

Alizarinreinblau scheint die Monosulfonsäure von 1,4-Amido-p-toluido-2-bromanthrachinon zu sein (Friedländer und Schick, Zeitschr. f. F. u. Textil-Ch. **1904**, 220).

Alizarinsaphirol wird vermutlich aus 1,5-Dinitroanthrachinon dargestellt und ist eine Diamidoanthrachrysondisulfonsäure. Wird auf Wolle aus saurem Bade unter Zusatz von Glaubersalz gefärbt.

Alizarinirisol R (By) kommt in Pulver und in Teigform in den Handel und ist ein aus saurem Bade färbender Egalisierungsfarbstoff. Gibt auf Wolle klare blaustichige Violett, die mit Chromsalzen nach Blaugrün umschlagen.

Alizarin-Astrol B (By) zeigt gutes Egalisierungsvermögen und bemerkenswerte Lichtechtheit. Färbt grünstichiger als Saphirol.

Alizarin-Astrol G (By) (Monit. scient. **1908**, 87) ist ein blaugrünes Pulver, das sich in Wasser mit blaugrüner Farbe löst; die wäßrige Lösung wird von Salzsäure violett gefärbt, von Natronlauge und Sodalösung nicht verändert. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine blauviolette Lösung. Ist von der Marke B durch die wesentlich grünstichigeren Töne seiner Färbungen verschieden; liefert grünstichige Blau von hervorragender Licht- und guter Walkechtheit.

Alizarin-Rubinol R (By) (Monit. scient. **1908**, 87). Rosafarbiges Pulver, das sich in Wasser mit rotgelber Farbe löst. Salzsäure macht die wäßrige Lösung gelb und bewirkt einen Niederschlag; Natronlauge entfärbt allmählich; Sodalösung ist ohne Einwirkung. Konz. Schwefelsäure gibt eine violettrote Lösung. Wird mit Glaubersalz und Schwefelsäure ausgefärbt und egalisiert vorzüglich. Gibt sehr lichtechte Färbungen.

Alizarin-Rubinol G W (By) (Monit. scient. **1909**, 787) färbt aus saurem Bade und kann mit Alizarinsaphirol und Alizarinastrol gefärbt werden.

Anthracenblau W R (B) bildet sich durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf 1,5-Dinitroanthrachinon und besteht aus Hexaoxyanthrachinon. Das Handelsprodukt ist eine schwarzbraune, in Wasser unlösliche Paste, die in Natronlauge mit blauer Farbe löslich ist. Mit konz. Schwefelsäure gibt der trockene Farbstoff eine braunviolette fluoreszierende Lösung. Chromgebeizte Wolle wird rotstichigblau gefärbt. Ähnliche Farbstoffe sind: Anthracenblau W G (färbt grünlichblau); Anthracenblau W B (färbt rein blau); Anthracenblau W R R; Anthracendunkelblau W.

Ferner die in Wasser löslichen Marken:

Anthracenblau S W G (grünlichblau); S W B (rein blau) und S W R (rötlichblau).

Ein hierhergehöriges Produkt ist wahrscheinlich auch das **Brillantalizarincyanin R** (By).

Säurealizarinblau B B und G R (H) (Natriumsalz der Hexaoxyanthrachinondisulfonsäure) entstehen durch Kochen von Diamidoanthrachrysondisulfonsäure mit Alkalien und färben Wolle aus saurem Bade rot an. Durch Nachbehandeln mit Fluorchrom wird die Färbung blau. Die Handelsware (Pulver) löst sich in Wasser mit roter Farbe. Natronlauge macht die Lösung blauviolett; durch einen Überschuß wird der Farbstoff ausgefällt. Salzsäure bewirkt in der wäßrigen Lösung keine Änderung. Mit konz. Schwefelsäure bildet sich eine rotstichigblaue Lösung.

Säurealizaringrün B und G (H) (Natriumsalz der Disulfohydroanthrachrysondisulfonsäure) bildet sich durch Reduktion der Dinitroanthrachrysondisulfonsäure in alkalischer Lösung mit Schwefelnatrium. Wolle wird in saurem Bade grünblau gefärbt. Durch Nachbehandlung mit Fluorchrom oder Kaliumbichromat kann ein auch bei künstlicher Beleuchtung lebhaftes Grün erhalten werden.

Stellen rötlich- oder grünlichschwarze Pulver dar, die wäßrige Lösung besitzt blaugrüne Farbe, die durch Natronlauge in Violett umschlägt. Salzsäure macht röter. Mit konz. Schwefelsäure bildet sich eine blaue bzw. rote Lösung, die beim Verdünnen violett wird.

Alizarinblau (B) (Dioxyanthrachinonchinolin).

Das reine Alizarinblau bildet braune kupferglänzende Krystallnadeln, die bei 270° schmelzen und sich unter teilweiser Zersetzung

sublimieren lassen. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich wenig in Alkohol, leicht in Amylalkohol und Eisessig. Es besitzt sowohl den Charakter einer schwachen Säure als den einer schwachen Base. Alkalien lösen es mit blauer Farbe. Überschüssige Alkalilauge fällt daraus die Salze in Form von grünen Flocken. In starken Säuren löst es sich mit roter Farbe; die entstandenen Salze werden jedoch bereits durch Wasser zersetzt. Zinkstaub bewirkt in alkalischer Lösung die Bildung einer löslichen Küpe. Das Alizarinblau bildet mit Natriumbisulfit eine wasserlösliche Verbindung. Diese kommt unter dem Namen **Alizarinblau S** als braunes Krystallpulver in den Handel, das in Wasser leicht mit rötlicher Farbe löslich ist.

Das Alizarinblau dient hauptsächlich zum Färben der mit Chrom gebeizten Wolle, auch in der Druckerei findet es Verwendung. Man benutzt für letztere Zwecke hauptsächlich die Bisulfitverbindung. Man druckt diese mit Chromacetat auf und erhält durch Dämpfen den Chromlack, der sich auf der Faser fixiert. Die Nuance ist ein indigoähnliches Blau.

Alizarinblau entsteht durch Erhitzen eines Gemenges von β-Nitroalizarin (oder β-Amidoalizarin und Nitrobenzol), Glycerin und Schwefelsäure auf etwa 150°.

Alizaringrün S (H) ist die Bisulfitverbindung des α-Alizarinchinolins und entsteht analog dem vorigen aus α-Amidoalizarin. Das Handelsprodukt ist entweder eine violettblaue Paste oder ein dunkelgefärbtes Pulver; es löst sich in Wasser mit violettroter Farbe, ist dagegen in Alkohol unlöslich. Natronlauge erzeugt eine rote Lösung. Mit konz. Schwefelsäure bildet sich eine rote Lösung, aus der beim Verdünnen der Farbstoff in blaugrünen Flocken ausfällt. Gibt mit Chrom und namentlich mit Nickelbeizen grüne Lacke von bedeutender Echtheit.

Alizaringrün S in Teig (B). Durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Alizarinblau entsteht „Alizarinblaugrün"; erwärmt man das Reaktionsprodukt mit gewöhnlicher Schwefelsäure, so bildet sich ein Gemisch aus Tri- und Tetraoxyanthrachinonchinolin und deren Sulfonsäuren. Im Handelsprodukt, einer gelbbraunen Flüssigkeit, liegt die Bisulfitverbindung vor. Beim Erhitzen für sich oder noch besser mit Salzsäure zersetzt sich die Doppelverbindung unter Abscheidung des Alizaringrüns. Natronlauge gibt mit der Handelsware eine violette Lösung. Gibt mit Chrombeizen blaugrüne Lacke.

Alizaringrün S W in Teig und in Pulver wird speziell für Woll-Färberei- und Druckerei herausgegeben.

Ähnlich dargestellt wird

Alizarinindigoblau S (B). Das Handelsprodukt ist die Natriumbisulfitverbindung von Alizarinindigoblau und bildet eine dunkle gelblichrote Flüssigkeit. Beim Kochen derselben scheidet sich Alizarinindigoblau aus. Mit Natronlauge entsteht eine blaue Lösung. Der Chromlack ist indigoblau. Für die Wollfärberei eignen sich besonders die Marken **Alizarinindigoblau S W; S M W.**

Alizarinschwarz P (H) ist Flavopurpurinchinolin und bildet sich, analog dem Alizarinblau, aus β-Nitroflavopurpurin. Das Handelsprodukt ist eine grünlichschwarze Paste, die in Alkohol schwer löslich, in Wasser unlöslich ist. Mit Natronlauge entsteht eine schmutziggrüne Lösung. Der Farbstoff ist für Baumwolldruck und Wollfärberei bestimmt. Der Chromlack ist grau bis schwarz gefärbt.

Alizarinschwarz S (H) ist die Bisulfitverbindung der P-Marke. Stellt eine braune Lösung dar, die durch Zusatz von Natronlauge schwarzviolett wird. Salzsäure erzeugt eine schwarze Fällung. Ist für die Druckerei bestimmt.

Indanthren (Scholl, Ber. **36**. 3426; 1903) (B) entsteht durch Erhitzen von β-Amidoanthrachinon mit Kaliumhydroxyd und Kaliumnitrat auf 250° (R. Bohn) und ist N-Dihydro-1, 2, 2', 1'-anthrachinonazin. Besitzt schwachen Basencharakter und stellt den ersten echten Küpenfarbstoff der Anthracenreihe dar. Er ist unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; am besten löst er sich in siedendem Chinolin.

Die Marke X ist in erster Linie für Färbereizwecke bestimmt und gibt mit Hydrosulfit und Natronlauge sofort eine blaue Lösung, eine Art Küpe, aus welcher Baumwolle den Farbstoff direkt aufnimmt, ohne daß ein Vergrünungsprozeß stattfindet.

Die Marke S, eine violettstichig braune Paste, ist das Reduktionsprodukt von X, enthält schweflige Säure, ist aber keine Bisulfitverbindung und soll in der Druckerei dienen (Zeitschr. f. F. u. Textil-Chem. **1902**, 138). Ist in Wasser, namentlich bei Zusatz von Alkali, etwas löslich.

Indanthren C (B) ist eine Mischung von Dibrom- und Tribrom-Indanthren und bildet sich durch direkte Einwirkung von Brom auf Indanthren. Die Färbungen sind sehr chlorecht und grünstichiger als die mit der Marke S erzeugten. Das Handelsprodukt stellt eine graulichblaue Paste dar.

Indanthren C D in Teig (ein Chlorsubstitutionsprodukt; R. Scholl, H. Berblinger u. J. Mansfeldt, Ber. **40**, 320; 1907) ist für Druck, die Marke S C für Färberei bestimmt.

Indanthrenblau WB Pulver für Wolle; liefert grünlichblaue Nuancen.

Flavanthren G und R in Teig (B) (Indanthrengelb; R. Scholl, Ber. **40**, 1691; 1907; **41**, 2304; 1908[1]) entstehen durch Schmelzen von β-Amidoanthrachinon mit Kalihydrat bei 330—350° C, zweckmäßig in Gegenwart von Oxydationsmitteln. Stellen gelbbraune Pasten dar. Sind gegen Chlor unempfindlich.

Melanthren B in Teig (B) (Indanthrengrau) ist eine braunschwarze Paste, die sich in Hydrosulfit und Natronlauge mit olivbrauner Farbe löst. Färbt schön blaugrau.

Cyananthren B in Teig (B) (Indanthrendunkelblau) stellt eine braunschwarze Paste dar, die in Hydrosulfit und Natronlauge mit

[1]) Vergl. „Chemische Technologie der Gespinstfasern usw." von Dr. Otto N. Witt und Dr. Ludwig Lehmann. IV. Lief. **1909**, S. 634 u. ff.

grünlichblauer Farbe löslich ist. Baumwolle färbt sich in der Küpe in rötlichblauen chlorechten Tönen.

Fuscanthren B in Teig (B). (Indanthrenmarron). Dunkelrotbraune Paste, die sich in Hydrosulfit und Natronlauge mit gelbbrauner Farbe löst und Baumwolle in rotbraunen Tönen anfärbt.

Violanthren B, C D, B S u. R extra in Teig (B) (Indanthrenviolett) sind dunkelrotbraune oder dunkelblauviolette bzw. blauschwarze oder violettschwarze Pasten.

Viridanthren B in Teig (B) (Indanthrengrün) ist ein Nitroderivat von Violanthren und stellt eine blauschwarze Paste dar, die in Hydrosulfit und Natronlauge mit reinblauer Farbe löslich ist und Baumwolle in ziemlich lebhaft blaugrünen Tönen anfärbt.

Olivanthren (B) (Indanthrenoliv) ist ein schwarzes Pulver, das sich in Hydrosulfit und Natronlauge mit rötlichblauschwarzer Farbe löst. Erzeugt auf Baumwolle ein gelbliches Grünoliv.

Rufanthren B in Teig (B) (Indanthrenbraun). Die dunkelgelbbraune Paste löst sich in Hydrosulfit und Natronlauge mit dunkelrotbrauner Farbe.

Anthraflavon G in Teig (B) ist eine grünlichgelbe Paste, die sich in Hydrosulfit und Natronlauge mit gelber Farbe löst. Liefert auf Baumwolle ein sehr reines grünstichiges Gelb von vorzüglicher Wasch- und Chlorechtheit.

Indanthrengoldorange. (Pyranthron.) (Ber. 34, 1448; 1911.)

Indanthrenkupfer R in Teig (B) ist eine rotbraune Paste, die Baumwolle in der Küpe in sehr echten kupferbraunen Tönen anfärbt.

Indanthrenorange R T in Teig (B), eine gelbbraune Paste; Baumwolle wird rötlichorange gefärbt.

Indanthrenbordeaux B, ein dunkelbraunroter Teig (B) färbt ein gelbliches Bordeaux. Konz. Schwefelsäure erzeugt eine grüne Lösung; beim Verdünnen werden braunrote Flocken gefällt. Gelbere und reinere Töne liefert die Marke **B extra Teig.**

Indanthrenrot R in Teig (B) erzeugt auf Baumwolle gelblichrote Töne. **Indanthrenrot G in Teig.**

In die Gruppe der Indanthrenfarbstoffe gehören auch die sogenannten **Algolfarben** (By), sowohl was die Art des Färbens als die Echtheitseigenschaften anbetrifft.

Algolrot B in Teig stellt eine rote Paste dar, die sich in alkalischem Hydrosulfit mit roter Farbe löst und zum Färben von Garnen und Stückware geeignet ist. Die Färbungen sind absolut chlorecht, hervorragend wasch-, koch-, alkali-, säure- und lichtecht. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine rotviolette Lösung; durch Wasserzusatz wird der Farbstoff in roten Flocken gefällt.

Algolrot R in Teig (Monit. scient. **1909**, 788).

Algolrot S G in Teig liefert klare, gelbstichige Rosa bis ziegelrote Nüancen. (Färber-Ztg. Lehne **1909**, 12.)

Algolrosa R, ein rotbrauner Teig. Konz. Schwefelsäure gibt eine rote Lösung, aus der beim Verdünnen hellrote Flocken ausfallen.

Algolscharlach G in Teig (By).

Algolbraun B in Teig ist eine dunkelbraune Paste, die sich aus der Hydrosulfitküpe oder aus alkalischer Dextrin- oder Traubenzuckerlösung färben läßt. Baumwolle nimmt gelbbraune, ziemlich chlorechte Nuancen an.

Algolblau C F in Teig. Dunkelblaue Paste, die sich in alkalischem Hydrosulfit mit grünblauer Farbe löst. Kann auch in alkalischer Dextrin- oder Traubenzuckerlösung gefärbt werden und ist auch für Baumwolldruck geeignet. Liefert sehr schöne Blautöne, ähnlich den mit Indanthren C erzeugten.

Algolblau 3 G in Teig. Gibt lebhaft grünlichblaue Färbungen.

Algolgrün B in Teig. Stellt eine dunkelblaugrüne Paste dar, die sich in Hydrosulfit mit grünblauer Farbe löst. Ist zum Drucken und Färben geeignet. Die Färbungen sind lebhaft bläulichgrün.

2. Naphtalinfarbstoffe.

Naphtazarin (Dioxynaphtochinon) wird durch Erhitzen von Dinitronaphtalin mit einer Schwefelsesquioxydlösung (Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure) dargestellt. Das Handelsprodukt, **Alizarinschwarz S, S W, S R W, W R, Naphtazarin S, Alizarinblauschwarz R W,** ist die Bisulfitverbindung des Dioxynaphtochinons. Die Handelsware ist eine braune Paste (oder ein dunkelgefärbtes Pulver). Sie löst sich in kaltem Wasser nicht, dagegen in heißem mit brauner Farbe; in Alkohol ist sie mit gelbbrauner Farbe und grüngelber Fluoreszenz und in Natronlauge mit schön blauer, in Salzsäure mit braunroter Farbe löslich. Mit konz. Schwefelsäure bildet sich eine schmutziggelbgrüne Lösung, die beim Erhitzen unter Entwickelung von schwefliger Säure rot wird und beim Verdünnen einen schwarzen Niederschlag gibt. Der Chromlack ist schwarz gefärbt und zeichnet sich durch große Echtheit gegen Licht, Luft, Walke und Säuren aus.

Alizarindunkelgrün (B) entsteht in der Naphtazarinschmelze in Gegenwart von Phenolen.

Echtschwarz B (B). Darstellung. $\alpha_1\alpha_4$-Dinitronaphtalin wird mit einer wäßrigen Lösung von Schwefelnatrium behandelt. Das Handelsprodukt ist eine schwarzblaue, in Wasser und Alkohol unlösliche Paste, die beim Erwärmen mit Natronlauge eine violette Lösung liefert. Ungebeizte Baumwolle wird im alkalischen Bade echtschwarz gefärbt.

Echtschwarz B S (B) ist das Einwirkungsprodukt von Alkalien auf Echtschwarz B. Kommt als blauschwarze Paste in den Handel, die sich in Wasser mit violettblauer Farbe auflöst. Aus der Lösung wird der Farbstoff durch Säuren gefällt. Der trockene Farbstoff ist in konz. Schwefelsäure mit schmutziggrüner, in Alkohol mit violettblauer Farbe löslich. Baumwolle und Seide werden schon in der Kälte schwarz gefärbt.

Siriusgelb C i. T. (B.) (Naphtanthrachinon.) Grünstichiggelbe Paste. Gibt mit geeigneten Substraten rein grünstichiggelbe Lacke. (Dr. R. Staeble: „Die neueren Farbstoffe der Pigmentfarben-Industrie". S. 120. 1910, Julius Springer.)

3. Chinonoxime.

Dinitrosoresorcin (Dichinoyldioxim).

Das durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcin entstehende Dinitrosoresorcin besitzt die Eigenschaft Eisenbeize mit dunkelgrüner Nuance anzufärben und findet deshalb Verwendung im Kattundruck und in der Färberei. Es kommt unter dem Namen „Solidgrün o“, „Chlorin“, „Echtgrün“ und anderen Bezeichnungen in Pastenform in den Handel. Das Dinitrosoresorcin ist im reinen Zustande fast farblos und in Wasser wenig löslich, in Alkalien löst es sich mit schwach gelblicher Färbung. Mit Eisenvitriollösung erzeugt es einen tiefdunkelgrünen Niederschlag, namentlich bei Gegenwart von Natriumacetat. Derselbe wird von Salzsäure hellgelb gelöst. Man färbt die mit Eisenbeize behandelte Baumwolle oder Wolle in schwach essigsaurem Bade.

Gambin G, Y, Elsässergrün J ist das Einwirkungsprodukt von salpetriger Säure auf β-Naphtol (β-Naphtochinonoxim) und gibt mit Eisenbeizen ebenfalls grüne Lacke. Es stellt eine olivengrüne Paste dar, die in Wasser wenig, in Alkalien mit gelber Farbe und grüngelber Fluoreszenz löslich ist. Diesem ähnlich sind **Gambin R** (α-Naphtochinonoxim); **Gambin B** oder **Dioxin** (aus 2,7-Dioxynaphtalin und salpetriger Säure).

Das Eisensalz des letzteren Farbstoffes liegt wahrscheinlich im **Walkgrün** S (L) vor, das Wolle ohne Beizen anfärbt.

Naphtolgrün B (C) ist das Eisenoxydulnatronsalz der Nitroso-β-Naphtolmonosulfonsäure. Das Handelsprodukt ist ein dunkelgrünes Pulver, das sich in Wasser mit hellgrüner Farbe löst. Salzsäure bewirkt keine Veränderung; Natronlauge färbt blaugrün. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine braungelbe Lösung. Färbt Wolle in saurem Bade grün.

VII. Chinonimidfarbstoffe.

1. Indophenol.

Indophenol (D). Dieser durch gemeinsame Oxydation von Dimethylparaphenylendiamin und α-Naphtol dargestellte Farbstoff wird ausschließlich der Indigküpe analog in Form seiner alkalilöslichen Leukoverbindung auf der Faser appliziert; durch Oxydation an der Luft oder mit Hilfe eines Oxydationsmittels wird der Leukokörper in den unlöslichen Farbstoff verwandelt. Das Handelsprodukt bildet meist ein braunschillerndes Pulver, das sich nicht in Wasser, ziemlich leicht mit blauer Farbe in Weingeist und Benzol löst. Die alkoholische Lösung färbt sich durch Säuren rot. Ein Säureüberschuß zersetzt beim Erwärmen das Indophenol unter Entfärbung. Alkalien stellen die Farbe nicht wieder her, ein Verhalten, das zur sicheren Erkennung des Körpers dient.

Das Indophenol kommt außerdem in Form seiner Leukoverbindung

als Paste in den Handel. Eine Zeitlang in Form einer mit Indigo gemischten Küpe benützt, findet Indophenol wohl keine starke Verwendung mehr.

2. Thiazime.

Methylenblau. Das Chlorzinkdoppelsalz, das den Hauptbestandteil des Handelsproduktes bildet, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in schönen kupferglänzenden Prismen. Es ist ebenfalls in Wasser leicht löslich und wird daraus, namentlich bei Gegenwart von überschüssigem Chlorzink, durch Kochsalz abgeschieden. Das Methylenblau besitzt in Lösung eine reine grünstichigblaue Farbe. Verdünnte Säuren sowie Ammoniak verändern diese nicht. Natronlauge bewirkt in verdünntem Zustande eine blaue Fällung; bei Anwendung von konzentrierter Lauge ist diese schwach rötlichviolett gefärbt. Konzentrierte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit gelbgrüner, konzentrierte Salzsäure mit schwach blaugrüner Farbe. Zusatz von Wasser stellt das ursprüngliche Blau wieder her. Reduzierende Agenzien, wie Schwefelammonium, Salzsäure und Zinkstaub, entfärben die blaue Lösung schnell. Die Farbe kehrt an der Luft langsam wieder zurück, augenblicklich, wenn man der sauren Lösung ein Oxydationsmittel (Eisenchlorid, Kaliumbichromat) hinzufügt. Letzteres Verhalten gestattet, den Farbstoff namentlich auf dem Gewebe zu erkennen. Schwefelammonium erzeugt auf diesem sofort einen weißen Fleck, der nach dem Ansäuern sich langsam von selbst, beim Betupfen mit Eisenchlorid augenblicklich wieder blau färbt.

Das Methylenblau ist ein sehr wertvoller Farbstoff, der besonders in der Baumwollen-Färberei und -Druckerei eine wichtige Rolle spielt. Auf Wolle und Seide erzeugt es direkt schön grünlichblaue Töne. Tanningebeizte Baumwolle nimmt eine etwas matte indigoartige Nuance an, die in der Färberei sehr beliebt ist.

Zur Darstellung wird Dimethylparaphenylendiamin bei Gegenwart von Dimethylanilin und unterschwefligsaurem Natron oxydiert.

L. Pelet und V. Garuti (Bull. Soc. Chim. Paris (3) **31**, S. 1094 (**1904**); Chem. Zentralbl. **1908**, I, 303) bestimmen Methylenblau auf volumetrischem Wege durch Titration einer 1—2 prom. Lösung mit einer gleich starken Lösung eines geeigneten sauren Farbstoffes von möglichst verschiedener Farbe [1]). Der Endpunkt der Reaktion wird durch Tüpfeln ermittelt. Krystallponceau liefert die besten Resultate. Doch können auch Karmin (Na-Salz), Pyraminorange und Baumwollbraun verwendet werden. Methylenblau vereinigt sich mit Krystallponceau im Verhältnis von 2 Mol. (Blau) zu 1 Mol. (Ponceau);

---

[1]) Einige basische Farbstoffe lassen sich auch mittels einer Lösung von Jod in Jodkalium bestimmen; sie werden aus salzsaurer Lösung durch eine Lösung von Jod in Jodkalium niedergeschlagen, und zwar bindet i. d. R. 1 Mol. des Farbstoffes 2 Atome J unter Bildung eines dunkelfarbigen Niederschlages (L. Pelet u. V. Garuti, l. c. und Chem.-Ztg. **31**, 424; 1907).

mit Karmin im Verhältnis von 1 : 1 Mol. (Das Prinzip, das dieser Methode zugrunde liegt, ist bereits früher von Ch. Rawson und Ed. Knecht (Chem.-Ztg. 12, 857; 1888) für die Erreichung ähnlicher Ziele angewendet worden.)

Knecht (Journ. Soc. Dyers a. Col. **1905**, 21, 9) bestimmt Methylenblau durch Titration in Kohlensäureatmosphäre mit Titantrichlorid in salzsaurer Lösung bis zur Entfärbung und erhält ein scharfes Endresultat und genaue Zahlen.

Zur Prüfung des Farbstoffes schlagen L. N. Sahm und W. Mittelbach (Chem.-Ztg. 30, 1103; 1906) vor, Filtrierpapierpülpe mit einem Methylenblau von bekannter Reinheit zu färben und nach dem Trocknen als Standard zur Vergleichung mit den für die Untersuchungsmuster erhaltenen Resultaten zu benutzen; sie gebrauchen eine 0,2 proz. Lösung, die mit einer Beize aus einer 0,2 proz. Tanninlösung und einer 0,4 proz. Natriumacetatlösung aufgetragen wird.

Gegen Reagenzien verhalten sich ähnlich:

Gentianin (G) ist ein Gemisch von Methylenblau und Lauthschem Violett und färbt tanningebeizte Baumwolle blauviolett.

Äthylenblau (O), **Thioninblau** (H), **Toluidinblau, Neumethylenblau W** (C).

Thiokarmin R (C) ist das Natriumsalz der Diäthyldibenzylthionindisulfonsäure. Der Farbstoff kommt als blaues Pulver oder als Paste in den Handel. Er löst sich in Wasser mit blauer Farbe; Salzsäure bewirkt keine Veränderung; Natronlauge macht die Lösung beim Erwärmen violett. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine grüne Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser blau wird. Tierische Fasern werden in saurem Bade indigoblau gefärbt, doch sind die Färbungen lichtempfindlich.

Indochromogen S (S) (Sulfoxyindophenolthionsulfonsäure der Naphtalinreihe) ist ein dunkelblaues Pulver, das sich in Wasser mit rotvioletter Farbe löst. Salzsäure gibt eine gelbbraune Lösung; Natronlauge macht schmutzigviolett, beim Kochen unter Thiazinbildung blau. Lösung in konz. Schwefelsäure grüngelb, beim Verdünnen rotviolett. Indochromogen S gibt auf Baumwolle, die mit alkalischem Türkischrotöl vorgeflatscht wurde, beim Drucken unter Zusatz von Chrombeizen oder gemischten Chrom-Calciumbeizen bei nachherigem Dämpfen sehr lebhafte blaue Chromlacke der Thiazinfarbstoffreihe, wie sie sich durch direkten Aufdruck der fertig gebildeten entsprechenden Thiazine sonst nicht erhalten lassen. Mit Indochromogen S und Chrom-Calciumacetat geflatschte Ware läßt sich auch gut mit Ferrocyankaliumchloratätze weiß resp. bunt ätzen.

Indochromin T (S), **Brillantalizarinblau** (By). (Beizenziehender Thiazinfarbstoff der Naphtalinreihe.) Das Handelsprodukt bildet ein dunkles bronzeglänzendes Pulver oder eine Paste aus bronzeglänzenden Nädelchen. Ist in Wasser mit reinblauer Farbe löslich, Salzsäure scheidet aus dieser Lösung einen blauvioletten Niederschlag ab. Natronlauge im Überschuß gibt einen blauen Niederschlag. Mit konz.

Schwefelsäure entsteht eine gelbgrüne Lösung, aus der beim Verdünnen ein violetter Niederschlag gefällt wird. Gibt auf Chrombeizen aus schwach essigsaurem Bade schön grünblaue Färbungen, von denen sich namentlich diejenigen auf Wollfaser durch eine sehr große Walk- und Lichtechtheit auszeichnen. Wird auch im Baumwolldruck mit Chromacetat auf geöltem Stoff verwendet, gibt dabei aber weniger lebhafte Nuancen als Indochromogen S.

Methylengrün (H) (Mononitromethylenblau).

Das Handelsprodukt ist ein dunkelbraunes Pulver, das in Wasser mit grünblauer Farbe löslich ist. Durch Salzsäure wird die Lösung grünstichiger; Natronlauge fällt violette Flocken. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine grüne Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser blau wird. (S. R. Gnehm und E. Walder, Z. f. prakt. Chem. 1907, 402: „Über Derivate des Methylenblaus.")

3. Oxazime und Oxazone.

Capriblau G N (L) entsteht durch Behandlung von Nitrosodimethylanilin-Chlorhydrat mit Diäthyl-m-Amidokresol (Möhlau, Klimmer und Kahl, Zeitschr. f. F. u. Textil-Chem. 1902, 313). Das Handelsprodukt, grünglänzende Kryställchen, ist ein Chlorzinkdoppelsalz; es löst sich in Wasser und in Alkohol mit blauer Farbe. Salzsäure macht die Lösung rot; Natronlauge erzeugt einen violetten Niederschlag. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine grüne Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser rot wird. Erzeugt auf Seide und tannierter Baumwolle ein sehr grünstichiges Blau.

Ihm nahe verwandt sind **Kresylblau B B, Kresylviolett B** und **B B** der gleichen Firma.

Brillant-Kresylblau 2 B (L) entsteht aus Nitrosodimethyl-m-Amido-Kresol und Benzyl-m-Amidodimethyl-p-toluidin und ist in kaltem Wasser und Alkohol mit blauer Farbe löslich. Mit Salzsäure entsteht eine braungelbe, mit Natronlauge eine gelblichrote Färbung. In konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit gelblichgrüner Farbe; beim Verdünnen geht sie durch Braungelb in Blau über; eine Mischung von Zinnsalz und Salzsäure bewirkt sofortige Entfärbung. Kann zum Färben von tannierter Baumwolle und von Seide benutzt werden und liefert sehr reine blaue Töne.

Meldolablau (Naphtolblau, Neublau, Echtblau). Dieser von Meldola durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf β-Naphtol dargestellte Farbstoff hat besonders Anwendung in der Baumwollfärberei gefunden. Das Handelsprodukt (Chlorzinkdoppelsalz) bildet ein braunes krystallinisches Pulver, dessen Staub die Schleimhäute in hohem Grade reizt. Es löst sich leicht mit blauvioletter Farbe in Wasser, mit grünlichblauer in konzentrierter Schwefelsäure. Auf tannierter Baumwolle erzeugt es ein violettstichiges Graublau, das ziemlich licht- und seifenecht, aber nicht alkaliecht ist.

Muscarin (D) entsteht durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilinchlorhydrat auf 2,7-Dioxynaphtalin. Das Handelsprodukt ist

ein braunviolettes Pulver, das in kaltem Wasser schwer, dagegen leicht in heißem Wasser mit blauvioletter Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen violettblauen Niederschlag; Natronlauge gibt eine bräunlichgelbe Lösung. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine blaustichiggrüne Lösung, aus der durch Wasser violette Flocken gefällt werden. Tannierte Baumwolle wird blau gefärbt.

Nilblau A (B) bildet sich aus salzsaurem Nitrosodiäthyl-m-Amidophenol und α-Naphtylamin. Das Handelsprodukt ist ein bronzeglänzendes Pulver, das in warmem Wasser und in Alkohol mit blauer Farbe löslich ist. Aus der warmen Lösung wird durch Salzsäure das Chlorhydrat in Nädelchen ausgefällt. Verdünnte Natronlauge erzeugt in der wäßrigen Lösung einen roten Niederschlag; schüttelt man mit Äther, so nimmt er eine orange Färbung an und zeigt grüne Fluoreszenz. Konz. Schwefelsäure gibt eine grüne Lösung, die beim Verdünnen grün und zuletzt blau wird. Färbt tannierte Baumwolle und Seide blau.

Diesem ähnlich färben **Nilblau 2 B** (aus salzsaurem Nitrosodiäthyl-m-Amidophenol und Benzyl-α-Naphtylamin) und **Nilblau R.**

Neumethylenblau G G (C) wird hergestellt durch Einwirkung von Dimethylamin auf Meldolablau und darauffolgende Oxydation. Ist ein graues Pulver, das sich in Wasser mit blauer Farbe löst. Überschüssige Salzsäure färbt braun; Natronlauge erzeugt einen schwarzblauen Niederschlag. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine braune Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser blau wird. Tannierte Baumwolle wird grünstichigblau gefärbt.

Ein analoger Farbstoff ist **Metaminblau B,** der aus Meldolablau und Dimethyl-p-Phenylendiamin entsteht.

Fluoreszierendes Blau entsteht durch Bromieren des Resorufins. Das Handelsprodukt ist eine olivenbraune, kleine grüne Krystalle (Ammoniaksalz) enthaltende Flüssigkeit von 10 % Farbstoffgehalt. Löst sich beim Kochen mit Wasser. Die Lösung besitzt violette Farbe und starke Fluoreszenz. Mit Salzsäure entsteht in derselben ein brauner Niederschlag; Natronlauge ist ohne Einwirkung. In konz. Schwefelsäure löst sich der trockene Farbstoff mit blauer Farbe und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder ausgefällt. Färbt Seide und Wolle aus saurem Bade in graublauen Tönen mit rotbrauner Fluoreszenz.

Alizaringrün G (Dl). Zur Darstellung läßt man β-Naphtochinonsulfonsäure in alkalischer Lösung auf 1 Amido - 2 Naphtol - 6 Sulfonsäure einwirken. Die Handelsware ist ein braunschwarzes, in heißem Wasser mit grüner Farbe lösliches Pulver. Salzsäure macht die Lösung rot und gibt einen roten Niederschlag. Natronlauge erzeugt ebenfalls einen Niederschlag. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine blaugrüne Lösung, die beim Verdünnen einen roten Niederschlag gibt. Färbt mit Chrombeizen grün.

Alizaringrün B leitet sich von der 2 Amido- 1 Naphtol- 4 Sulfonsäure ab.

Gallocyanin (Solidviolett) entsteht durch Einwirkung von salzs. Nitrosodimethylanilin auf Gallussäure. Der Farbstoff wird im Kattun-

druck und in der Wollfärberei verwendet und in Form seines Chromlacks auf der Faser fixiert. Das Gallocyanin kommt als Pulver oder in Teigform in den Handel. Es ist wenig löslich in Wasser und Weingeist und besitzt sowohl die Eigenschaften einer schwachen Base als die einer Säure. Verdünnte Salzsäure löst es schwierig mit rötlicher, freie und kohlensaure Alkalien leicht mit violetter Farbe. Essigsäure scheidet es aus dieser Lösung ab. Durch konz. Schwefelsäure wird es blau gelöst. Das Gallocyanin erzeugt auf Chrombeize ein schönes blaustichiges sehr beständiges Violett.

Gallocyanin B S ist die Bisulfitverbindung des Gallocyanins.

Brillant-Gallocyanin (D) gibt lebhaftere und blaustichigere Färbungen und ist leichter löslich. (Sulfonsäure eines Leukogallocyanins.)

Hierher gehören wahrscheinlich auch **Chromcyanin, Modernviolett** (D), **Lanoglaucin** (H) und **Chromoglaucin** (H).

Gallocyanin S (D) scheint eine Gallocyaninsulfonsäure zu sein.

Prune (S) aus Nitrosodimethylanilinchlorhydrat und Gallussäuremethylester. Das Handelsprodukt ist ein dunkelbraunes Pulver oder eine Paste. Zum Unterschied von Gallocyanin ist der Farbstoff in Wasser leicht löslich. Durch Salzsäure wird die Lösung rot; Natronlauge erzeugt zuerst einen Niederschlag, gibt aber schließlich eine violette Lösung. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser rot wird. Färbt chromgebeizte Wolle und Baumwolle blauviolett und kann auf Baumwolle auch mit Tannin fixiert werden.

Delphinblau (S) entsteht durch Sulfonieren des durch Behandeln von Gallocyanin mit Anilin gebildeten Anilids. Im Handel findet sich der Farbstoff als dunkler Teig (freie Sulfonsäure) oder als braunes Pulver (Ammoniaksalz). Letzteres löst sich in Wasser, ersteres in Ammoniak oder verdünnter Natronlauge mit violettblauer Farbe. Salzsäure färbt fuchsinrot und erzeugt eine dunkle flockige Ausscheidung. Durch Natronlauge wird ein schmutzigvioletter, in Wasser löslicher Niederschlag erzeugt. Konz. Schwefelsäure gibt eine rotviolette Lösung, die beim Verdünnen unter Abscheidung blauer Flocken eine rote Farbe annimmt. Färbt Wolle aus saurem Bad. Wird aber meistens mit Chrombeizen fixiert und liefert dann grünstichigblaue Lacke.

Gallaminblau (G) bildet sich durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilinchlorhydrat auf Gallaminsäure. Das Handelsprodukt stellt eine grüngraue Paste dar, die in kochendem Wasser nur wenig mit grünblauer Farbe löslich ist. Salzsäure löst mit roter, Natronlauge mit violetter Farbe. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine rote Lösung, die in dünner Schicht grün erscheint; beim Verdünnen mit Wasser bleibt sie rot. Chromgebeizte Wolle wird blauviolett (ähnlich wie mit Gallocyanin) angefärbt.

Correin R R (D), **Cölestinblau B** (By). Darstellung. Man läßt salzsaures Diäthylamidoazobenzol oder salzsaures Nitrosodiäthylanilin auf Gallamid einwirken. Stellt ein grünschwarzes, in Wasser mit violettblauer Farbe lösliches Pulver dar. Salzsäure macht die Lösung rot.

Natronlauge gibt eine blauviolette Lösung. Konz. Schwefelsäure bildet eine blaue Lösung, die beim Verdünnen rot wird. Gibt mit Chrombeizen rotstichigblau gefärbte Lacke.

Correin A R entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Correin und Überführen des entstandenen Einwirkungsproduktes in eine Sulfonsäure. Ähnliche Produkte (Gallanilidderivate) liegen im **Gallanilindigo P** und **Gallanilindigo P S** vor.

Phenocyanin (D). Bildet sich durch Einwirkung von Resorcin auf Äthylgallocyanin und ist ein gelbgrüner, in Wasser und Alkohol unlöslicher Teig, der sich jedoch in Alkalien mit brauner Farbe auflöst.

Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine braune Lösung, die allmählich blau wird. Wird namentlich zum Druck empfohlen.

Gallazin A (D). Bildet sich durch Behandeln von Gallocyanin mit β-Naphtolsulfonsäure S und darauffolgende Oxydation. Das Handelsprodukt bildet eine braune Paste, die in Wasser und Alkohol beinahe unlöslich ist. Natronlauge löst sie mit violetter Farbe. Mit konzentrierter Schwefelsäure ensteht eine blaue Lösung. Chromgebeizte Wolle wird blau gefärbt.

Gallanilgrün (D). Zur Darstellung dieses Farbstoffes wird das Einwirkungsprodukt von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Gallanilid mit Anilin behandelt, dann sulfoniert und nitriert. Das Handelsprodukt ist eine braune Paste oder ein bronzeglänzendes Pulver, das in Wasser mit blaustichiggrüner Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt in der Lösung einen blauen Niederschlag; Natronlauge zieht die Farbe nach rot hin und erzeugt schließlich einen Niederschlag. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine rote Lösung, die beim Verdünnen durch Bildung eines Niederschlages getrübt wird. Chromgebeizte Wolle wird grün gefärbt.

Gallophenin G D (Bg).

Gallazolblau in Teig (G).

Indalizarin R, 2 R, J, J R (D) (R und 2 R sind grüngraue Pasten; J ist eine grünliche Flüssigkeit; J R eine grünliche Paste) sind Bisulfitverbindungen von Leukokörpern. Werden mit Chrombeizen, z. B. Chromacetat oder Chrombisulfit, fixiert. In kaustischer Soda- und in Natriumacetatlösung sind die Farbstoffe löslich; die Lösungen färben sich beim Stehen an der Luft schnell blau. In Schwefelsäure mit blaßbrauner (R), violettbrauner (2 R), rötlichbrauner (J) und violettbrauner (J R) Farbe löslich; durch Zusatz von MnO_2 wird die Farbe violett (R) oder blauviolett (2 R, J und J R). Schwefelsäure und nachheriger Zusatz von Wasser macht bei allen vier Marken violett.

Indalizaringrün (Nitroderivat von Indalizarin?).

VIII. Azinfarbstoffe.

1. Eurhodine.

Durch gemeinsame Oxydation von Dimethyl-p-phenylendiamin und m-Phenylen- bzw. m-Toluylendiamin entstehen **Neutralviolett** und **Neutralrot** (C), Farbstoffe, die tannierte Baumwolle rotbraun und

violett anfärben. Sie stellen schwarzgrüne Pulver dar, die sich in Wasser mit violettroter Farbe lösen. Mit Salzsäure wird die Farbe ins Blaue gezogen; Natronlauge erzeugt Niederschläge. Mit konzentrierter Schwefelsäure bilden sich grüne Lösungen, die beim Verdünnen mit Wasser rot werden.

2. Safranine.

Safranin (Safranin T; G 000; G extra usw.). Das Safranin enthält eine starke Base, deren Salze schön rote Farbstoffe darstellen. Das übliche Handelsprodukt ist das Chlorhydrat. Es bildet in reinem Zustande metallisch schimmernde braune Krystallnadeln, die schwer in kaltem Wasser, leicht in heißem, noch leichter in Alkohol löslich sind. Die Farbe der konzentrierten Lösungen ist gelbrot, die der verdünnten rosenrot. Die alkoholische Lösung zeigt starke gelbbraune Fluoreszenz, welche Eigenschaft der wäßrigen Lösung abgeht.

Das Safranin ist einer der wenigen Farbstoffe, deren Base in Wasser löslich ist, und deren Salze durch Alkalien nicht zersetzt werden. Eine wäßrige Lösung von salzsaurem Safranin wird deshalb durch verdünnte Natron- oder Kalilauge nicht gefällt; konzentrierte Alkalilaugen scheiden dagegen das unveränderte Chlorhydrat ab. Das Safranin zeigt sehr bemerkenswerte Farbenveränderungen bei Einwirkung konzentrierter Säuren. Konzentrierte Salzsäure färbt es prachtvoll blau, konzentrierte Schwefelsäure dagegen grün. Letztere Färbung geht durch allmähliches Verdünnen mit Wasser durch Blau und Violett wieder in Rot über. Durch Kochen mit Zinkstaub wird es in eine leicht an der Luft oxydierbare Küpe übergeführt. Das Handelsprodukt bildet gewöhnlich ein braunes Pulver.

Es färbt im neutralen Bade auf Wolle und Seide direkt. Ungebeizte Baumwolle fixiert es ebenfalls, jedoch nur in geringer Menge. Man beizt die Baumwolle deshalb mit Tannin-Brechweinstein. Leider besitzen Safraninfärbungen geringe Lichtbeständigkeit [1]).

Darstellung. Amidoazotoluol wird reduziert z. B. mittels Eisenfeile und Salzsäure. Dieses spaltet sich dabei in p-Toluylendiamin und o-Toluidin, die in Form ihrer Chlorhydrate und gemischt mit noch einem Molekül salzsaurem Anilin (oder Toluidin) einer Oxydation durch Natriumbichromat oder Braunstein unterworfen werden.

Dem Safranin ähnliche Farbstoffe sind:

Fuchsia, Clematin, Giroflé, Tanninheliotrop, Amethystviolett, Irisviolett.

Seidengrau (H) entsteht aus as-Dimethyl- oder Diäthylphenosafranin und Formaldehyd und nachfolgender Oxydation. Färbt Seide in gebrochenem Bastseifenbade wasserecht grau.

Aus den Safraninen sind durch Diazotieren und Kombinieren mit β-Naphtol usw. einige wertvolle Azofarbstoffe dargestellt worden. Zum Beispiel:

---

[1]) Über die volumetrische Bestimmung von Safranin mit Hilfe eines sauren Farbstoffes wie Helvetiablau, Naphtolgelb S, Säureviolett 6 B N usw. siehe L. Pelet u. V. Garuti (Chem.-Ztg. Rep. 31, 424; 1907; Chem. Zentralbl. **1908**, I, 303).

Indoin R (B), ist eine dunkelgefärbte Paste oder ein Pulver und löst sich in Wasser und Alkohol mit blauvioletter Farbe. Salzsäure gibt einen blauen, Natronlauge einen dunkelvioletten Niederschlag. Konz. Schwefelsäure erzeugt eine schwarzbraune Lösung, aus welcher der Farbstoff durch Wasser gefällt wird. Tannierte Baumwolle wird in indigoähnlichen sehr echten Tönen angefärbt.

Ähnliche Produkte sind **Naphtindon B B** (C), **Diazinblau B B, Diazinschwarz, Diazingrün** (K), **Brillantdiazinblau** (s. auch Janusfarben S. 737).

Mauvein. Das freie Mauvein stellt ein in Wasser unlösliches, mit blauvioletter Farbe in Alkohol lösliches Pulver dar. Es ist eine sehr starke Base, die aus Ammoniumsalzen Ammoniak ausscheidet und sich mit Kohlensäure zu verbinden imstande ist. Die Lösung der Salze zeigt eine purpurrote ungefähr der des Kaliumpermanganats ähnliche Nuance. Die meisten sind gut krystallisierbar, in heißem Wasser leicht, in kaltem schwieriger löslich. Das Mauvein und seine Salze lösen sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Verdünnen durch Blau in Violett übergeht. Konz. Salzsäure färbt es blau. Auf Wolle und Seide erzeugt es eine zwischen Violett und Bordeaux stehende Nuance. Das Mauvein findet noch eine beschränkte Verwendung zum Drucken der englischen Briefmarken sowie zum Weißfärben von Seide.

Darstellung. Anilin (mit Toluidin gemischt?) wird in Form seiner Salze mit einer neutralen Lösung von Kaliumbichromat oder einem anderen Oxydationsmittel behandelt.

Ein dem Mauvein ähnlicher Farbstoff ist **Rosolan** (H), das durch gemeinschaftliche Oxydation von p-Amidodiphenylamin, o-Toluidin und Anilin hergestellt wird.

Indazin (C) entsteht durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Diphenyl-m-phenylendiamin. Das Handelsprodukt ist ein in Wasser und Alkohol leicht mit blauer Farbe lösliches Pulver. Salzsäure ist ohne Einwirkung; mit Natronlauge entsteht ein blauer Niederschlag. Konz. Schwefelsäure gibt eine dunkelgrüne Lösung, die beim Verdünnen blau wird. Tannierte Baumwolle wird indigoblau gefärbt.

Aus Di-o-tolyl-m-phenylendiamin entsteht ein analoger Farbstoff, das **Metaphenylenblau B** (C). **Brillantrosindulinrot B** und **B D** (By) sind Farbstoffe, die durch Einwirkung von p-Nitrosomonomethyl-o-toluidin auf p-monosubstituierte Toluylendiamine entstehen.

Magdalarot (Naphtalinrosa). Das Naphtalinrosa ist das Safranin der Naphtalinreihe. Wie bei diesem werden die Salze durch Ätz-Alkalien nicht zerlegt. Es bildet bei der Reduktion ebenfalls eine sich an der Luft sofort wieder färbende Küpe. Konz. Schwefelsäure löst es mit grünlichschwarzer Farbe. Das Chlorhydrat, das den eigentlichen Farbstoff bildet, stellt feine braune Nadeln dar, die sich schwierig in Wasser, leicht in Alkohol lösen. Es erzeugt auf Seide, namentlich bei sehr schwacher Färbung, einen schön fluoreszierenden Rosaton und findet in der Seidenfärberei eine beschränkte Anwendung. Das

Naphtalinrosa läßt sich durch Erhitzen von Amidoazonaphtalin mit salzsaurem Naphtylamin und unter Zusatz von Eisessig darstellen.

Walkblau (K). Darstellung. Benzol-azo-α-naphtylamin wird mit salzsaurem α-Naphtylamin und Anilin verschmolzen und der gereinigte Farbstoff sulfoniert. Ist ein bronzefarbenes Pulver, das sich in Wasser mit blauer Farbe löst. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen blauen Niederschlag. Natronlauge macht die Lösung dunkler. Konz. Schwefelsäure gibt eine blaugrüne Lösung, die beim Verdünnen blau wird. Färbt chromierte Wolle blau.

Baslerblau R (D). Darstellung. Man läßt salzsaures Nitrosodimethylamin auf 2,7-Ditolylnaphtylendiamin einwirken. Ist ein braunes Pulver, das in Wasser mit blauvioletter Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen blauen Niederschlag. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine schmutziggrüne Lösung, aus der durch Wasser ein blauer Niederschlag präzipitiert wird. Färbt tannierte Baumwolle blau.

Eine Sulfonsäure dieses Farbstoffes kommt als **Baslerblau S** in den Handel.

Hierher gehören weiter **Azogrün T** (L), **Neutralgrau** (A), **Naphtazinblau** (Dl) (H), **Äthylblau** (H).

3. Aposafranine.

Indulinscharlach (B). Darstellung. Azoderivate des Monoäthyl-p-toluidins werden mit salzsaurem α-Naphtylamin verschmolzen. Das Handelsprodukt ist ein rotes Pulver, das in Wasser mit roter Farbe löslich ist. Salzsäure ist ohne Einfluß; Natronlauge gibt einen violetten Niederschlag. Konz. Schwefelsäure erzeugt eine rote Lösung, die beim Verdünnen grün, dann rot wird.

Färbt tanningebeizte Baumwolle scharlachrot.

Azokarmin G (B). Wird erhalten durch Sulfonieren des Phenylrosindulins. Die Handelsware stellt eine rote glänzende Paste dar, die in Wasser schwer mit blaustichigroter Farbe löslich ist. Natronlauge ist ohne Änderung; Salzsäure erzeugt einen roten Niederschlag. Konz. Schwefelsäure bildet eine grüne Lösung, aus der durch Wasser ein roter Niederschlag präzipitiert wird. Wird als Ersatz der Orseille empfohlen; egalisiert vorzüglich und färbt auf Wolle ein blaustichiges Rot. Sulfonsäuren des Phenylrosindulins bzw. Rosindons liegen ferner vor in folgenden Farbstoffen: **Azokarmin B, Rosindulin 2 B, Rosindulin 2 G** (K).

Diphenylblau B und **R** (A) sind zum Drucken und Färben von Baumwolle bestimmt. Die Fixation geschieht mit Tannin. Man erhält sehr reine und sehr waschechte Färbungen.

4. Induline.

Induline. Durch Einwirkung von Anilin auf Azo- und Nitroverbindungen, namentlich auf Amidoazobenzol, Azobenzol, Azoxy- und

Nitrobenzol, entsteht eine Anzahl von grauen und graublauen Farbstoffen, die eine gewisse Bedeutung in der Farbenindustrie erlangt haben. Die Farbstoffe sind basischer Natur, bilden jedoch mit Säuren Salze, die in Wasser nicht oder doch nur sehr schwierig löslich sind. Für die meisten Zwecke werden sie deshalb durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure in Sulfonsäuren übergeführt. Die Farbstoffe zeigen folgende Reaktionen: In Wasser sind die nicht sulfonierten Körper fast unlöslich; Alkohol löst sie ziemlich reichlich. Die Farbe der Lösung ist ein mehr oder minder rotstichiges Graublau. Alkalien färben die Lösung rotviolett. Konz. Schwefelsäure löst sie mit grünlichblauer Farbe; Wasser scheidet daraus, wenn Erhitzung vermieden war, das schwerlösliche Sulfat aus. Die Sulfonsäuren sind als solche in Wasser ziemlich schwer löslich. Alkalien lösen sie mit der rotvioletten Färbung der freien Base. Beim Ansäuern mit Salzsäure wird aus konzentrierten Lösungen die Sulfonsäure gefällt.

Die Sulfonsäuren der Induline sind sehr geschätzte Wollfarbstoffe. Sie färben sich unter Zusatz von Alaun oder Schwefelsäure und Glaubersalz. Die Nuance ist ein dem Indigo ähnliches Graublau.

Spritlösliche Induline fixieren sich auf der mit Tannin gebeizten Baumwolle und finden in der Kattundruckerei eine ziemlich starke Verwendung. Man fixiert diese durch das sogenannte Acetinverfahren. Die sehr fein verteilten Spritinduline werden mit Monacetin oder Diacetin (den Essigsäureäthern des Glycerins) und Tannin aufgedruckt. Die Acetine lösen beim Dämpfen das Indulin auf, werden aber schließlich in Essigsäure und Glycerin gespalten; gleichzeitig geht das gelöste Indulin mit dem Tannin die Lackbildung ein und wird auf der Faser fixiert.

Acetinblau R Pulver und R Lösung (H) sind zwei neue Indulinmarken, die sich durch stärkere Konzentration und leichtere Löslichkeit vor den älteren auszeichnen.

Unter dem Namen „Nigrosin" kommen Produkte in den Handel, die durch Einwirkung von Nitrobenzol und Nitrophenol auf Anilin dargestellt werden. Sie kommen als Sulfonsäuren zur Verwendung und erzeugen auf Wolle den Indulinen ähnliche aber weniger reine Nuancen.

Vielleicht sind die Nigrosine nichts anderes als unreine Induline.

Paraphenylenblau (Dl). Dieser Farbstoff entsteht durch Einwirkung von Paraphenylendiamin auf Amidoazobenzol, Azophenin, Azobenzol, wie überhaupt auf Körper, die bei ähnlicher Behandlung mit Anilin Induline liefern. Das Paraphenylenblau ist, nach dieser Bildung zu urteilen, ein Amidoderivat des Indulins, und dieser Voraussetzung entsprechen auch seine Eigenschaften. Es besitzt einen stärkeren Basencharakter, seine Salze sind beständig und in Wasser löslich. Natronlauge erzeugt in der wäßrigen Lösung einen Niederschlag. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung. Es findet hauptsächlich in der Baumwollfärberei und -druckerei Verwendung und erzeugt auf Tanninbeize ein sehr dunkles schwärzliches Blau.

Toluylenblau B (O) bildet sich bei der Einwirkung von p-Phenylendiamin auf ein Spritindulin. Das Handelsprodukt ist mit indigoblauer Farbe in Wasser löslich und färbt tannierte Baumwolle indigoblau. Überschüssige Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen Niederschlag, desgleichen Natronlauge. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung. Ein ähnliches Verhalten gegen Reagenzien zeigt Parablau (Nötzel), ein Farbstoff, der beim Erhitzen von Spritblau mit p-Phenylendiamin entsteht.

5. Chinoxalinfarbstoffe.

Flavindulin wird bei der Einwirkung von Phenanthrenchinon auf o-Amidodiphenylamin erhalten und ist in Wasser mit gelber Farbe löslich. Natronlauge erzeugt in der wäßrigen Lösung einen gelben Niederschlag, Salzsäure ist ohne Einwirkung; mit konz. Schwefelsäure entsteht eine rote Lösung, die beim Verdünnen gelb wird. Färbt tannierte Baumwolle gelb.

IX. Chinolinfarbstoffe.

Cyanin, **Chinolinrot** und **Flavanilin** haben in der Textilindustrie keine dauernde Anwendung gefunden. Von Bedeutung sind das **Chinolingelb** spritlöslich (erhalten durch Erhitzen von Chinaldin mit Phtalsäureanhydrid in Gegenwart von Chlorzink) und namentlich dessen Sulfonsäure, die als Natriumsalz im **Chinolingelb** S enthalten ist. Dieser Farbstoff löst sich in Wasser mit gelber Farbe und färbt auf Wolle und Seide aus saurem Bade ein sehr lebhaftes und grünstichiges Gelb. Salzsäure macht die Lösung etwas heller, Natronlauge dunkler. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine orangerote Lösung, die beim Verdünnen gelb wird.

X. Akridinfarbstoffe.

Aus Metadiaminen oder unsymmetrisch alkylierten Metadiaminen und Formaldehyd entstehen Tetraamidodiphenylmethan bzw. Derivate davon, die unter Ammoniakabspaltung in Hydroakridine übergehen. Durch Oxydation der letzteren bilden sich die entsprechenden Akridine, von denen verschiedene als brauchbare gelbe und orange Farbstoffe in den Handel gelangen.

Akridingelb (L) aus m-Toluylendiamin und Formaldehyd usw., färbt tannierte Baumwolle und Seide gelb; die Seidenfärbungen zeigen grüne Fluoreszenz. Salzsäure und Natronlauge erzeugen in der wäßrigen fluoreszierenden Lösung einen gelben Niederschlag. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine gelbe Lösung, die sich beim Verdünnen mit Wasser trübt.

Akridinorange (aus Dimethyl-m-Phenylendiamin und Formaldehyd) löst sich in Wasser mit orangegelber Farbe und starker Fluoreszenz. Salzsäure macht die Lösung rot; Natronlauge erzeugt einen gelben Niederschlag. Mit konzentrierter Schwefelsäure bildet sich eine wenig

gefärbte fluoreszierende Lösung, die beim Verdünnen zuerst rot, dann orangefarbig wird. Seide und tannierte Baumwolle werden orange gefärbt. Die Seidenfärbungen fluoreszieren.

Wendet man zur Kondensation mit m-Diaminen Benzaldehyd statt Formaldehyd an, so entstehen die entsprechenden Derivate des Phenylakridins. Auch von diesen werden mehrere als Farbstoffe verwendet.

Benzoflavin (O), aus Benzaldehyd und Metatoluylendiamin, färbt tannierte Baumwolle, Seide und Wolle gelb und verhält sich Reagenzien gegenüber ähnlich dem Akridingelb.

Akridinorange R extra (L), aus Benzaldehyd und Dimethyl-m-Phenylendiamin, gleicht in seinem Verhalten dem gewöhnlichen Akridinorange. Ein hierher gehöriger Farbstoff ist wahrscheinlich auch das **Homophosphin G** (L), das gelber und klarer färbt als die vorige Marke.

Brillantphosphin 5 G (L) und **Patentphosphin** (I) sind Akridiniumverbindungen.

Coriphosphin (By) ist ein asymmetrisch alkylierter Akridinfarbstoff.

Phosphin (Chrysanilin, Lederbraun usw.). Bildet in reinem Zustande ein hellgelbes, in Wasser sehr wenig, in Alkohol leicht lösliches Pulver. Die Base bildet meistens leicht lösliche gut krystallisierende Salze. Das am schwersten lösliche krystallisationsfähigste Salz ist das Nitrat. Das Chrysanilin gehört in die Reihe der Akridinfarbstoffe; sein einfachster Repräsentant $C_{19}H_{15}N_3$ ist ein unsymmetrisches Diamidophenylakridin. Wie alle diese Körper zeigt es eine große Beständigkeit gegen chemische Reagenzien. Die Base läßt sich unter anderem teilweise unzersetzt destillieren. In konz. Salpetersäure löst sie sich, ohne Veränderung zu erleiden. Bei längerem Stehen scheidet sich aus dieser Lösung das Nitrat in schönen Krystallen ab.

Das Phosphin des Handels ist stets mehr oder weniger reines Chrysanilinnitrat. Es enthält wohl meistens die beiden oben erwähnten Homologen und ist in heißem Wasser ziemlich leicht löslich. Versetzt man die Lösung mit dem gleichen Volumen konz. Salpetersäure, so erhält man nach dem Erkalten das Salz in Form eines Konglomerats von feinen gelben Krystallnadeln. Mineralsäuren verändern die Farbe der Chrysanilinlösung nicht. Konz. Schwefelsäure löst den Farbstoff mit gelber Farbe; rauchende verwandelt ihn teilweise in eine Sulfonsäure. Eine Chrysanilinlösung wird durch Zinkstaub entfärbt, die Färbung kehrt jedoch an der Luft sehr schnell wieder zurück. Das Chrysanilin ist ein schöner gelber Farbstoff, dessen Nuance etwas ins Rötliche hinüberspielt. Es färbt in neutralem Bade direkt Wolle und Seide, ferner tanningebeizte Baumwolle. Durch das Chrysoidin, das Auramin und andere gelbe basische Farbstoffe hat es seine frühere Bedeutung zum großen Teil verloren.

Darstellung. Das Chrysanilin bildet sich bei der Darstellung des Rosanilins mit Arsensäure oder Nitrobenzol als Nebenprodukt. Es wird aus den Mutterlaugen des Fuchsins durch umständliche partielle

Fällung abgeschieden und schließlich durch Krystallisation aus konz. Salpetersäure gereinigt.

Ledergelb. Unter dieser Bezeichnung kommt ein gelber Farbstoff in den Handel, der aus den bei der Fabrikation des Fuchsins abfallenden Mutterlaugen als Nebenprodukt gewonnen wird. Das Ledergelb ist ein sehr unreines Produkt, das Chrysanilin und nebenbei wahrscheinlich noch andere gelbe Farbstoffe enthält. Es findet in der Lederfärberei Anwendung.

Grenadin (Grenade, Cerise). Unter diesem Namen finden sich Farbstoffe im Handel, die bei der Fabrikation des Rosanilins als Nebenprodukte abfallen. Diese enthalten meist noch viel Rosanilin, außerdem aber Chrysanilin und violette Farbstoffe (Mauvanilin?). Derartige Produkte zeigen gegenüber den Fasern den Charakter der Rosanilinfarbstoffe. Ihre Nuance ist wenig rein, meist etwas ins Gelbliche spielend. Sie werden besonders in der Lederfärberei angewandt und dienen außerdem zur Herstellung von Misch- und Modefarben.

Rheonin A und N (B). Rheonin wird erhalten durch Erhitzen des aus Michlerschem Keton und salzsaurem m-Phenylendiamin entstehenden m-Amidophenylauramins. Der Farbstoff ist in Wasser mit brauner Farbe löslich; die Lösung fluoresziert und färbt tannierte Baumwolle und Leder gelblichbraun. Salzsäure macht die wäßrige Lösung rötlich; Natronlauge gibt einen braunen Niederschlag. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine braune fluoreszierende Lösung. (S. a. E. Grandmougin und A. Lang, Ber. 22, 3631; 1909).

XI. Oxyketonfarbstoffe.

Gallacetophenon, Alizaringelb C (B) entsteht bei der Einwirkung von Eisessig auf Pyrogallol in Gegenwart von Chlorzink. Bildet perlmutterglänzende Blättchen (Schmp. 168°) oder eine gelbliche Paste, die in heißem Wasser und in Alkohol leicht löslich ist. Alizaringelb C löst sich in Natronlauge mit brauner, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Erzeugt auf Tonerdebeizen ein hübsches und sehr beständiges Gelb.

In den Reaktionen ähnlich ist **Alizaringelb A**, das aus Benzoesäure und Pyrogallol entsteht und als Handelsprodukt eine gelblichgraue Paste bildet, die tonerdegebeizte Baumwolle goldgelb färbt.

Diesen Farbstoffen steht seinen Eigenschaften nach nahe das

Galloflavin (B). Der Farbstoff entsteht durch Oxydation einer alkalischen Gallussäurelösung mit Hilfe des Luftsauerstoffs. Das Handelsprodukt bildet eine Paste. Der Körper ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalilauge. Konz. Schwefelsäure löst ihn mit gelber Farbe. Das Galloflavin fixiert sich nach Art der Anthracenfarbstoffe auf metallischen Beizen. Es erzeugt auf Tonerde-, namentlich aber auf Zinnoxydbeize ein schönes Gelb. Der Eisenlack ist grün gefärbt.

Wahrscheinlich gehört in diese Klasse auch das **Resoflavin in Teig** (B) (Rev. Mat. Col. 1899, 125); es ist eine hellgelbe ziemlich leichtflüssige

Paste, die sich selbst in heißem Wasser schwer auflöst. Salzsäure und Schwefelsäure sind ohne Einwirkung; durch Natronlauge wird die Paste orangebraun gefärbt. Färbt chromgebeizte Wolle in rötlichgelben Tönen, die licht- und walkecht sind.

XII. Indigo- und Thioindigofarbstoffe.

Indigofarbstoffe.

Die sogenannte Propiolsäure (o-Nitrophenylpropiolsäure), die bald nach ihrer Entdeckung, wenn auch nicht in großem Umfange, in den Druckereien gebraucht wurde, ist durch zwei andere Erzeugnisse verdrängt worden, die billiger herzustellen sind und bei der Fixation nicht die gleichen Unannehmlichkeiten zeigen.

Indigosalz (K) ist die Natriumbisulfitverbindung des o-Nitrophenyl-β-Milchsäuremethyl-Ketons und kam in Form einer weißen Paste in den Handel. Indigosalz ist in Wasser von 38—45° löslich; bei höherer Temperatur trübt sich die Lösung unter Abscheidung des Ketons, das sich beim Abkühlen wieder auflöst. Durch Behandeln mit Alkali entsteht Indigo. Der geringen Haltbarkeit wegen wird jetzt nicht mehr die Bisulfitverbindung, sondern das Keton selbst unter der Bezeichnung Indigosalz T in den Handel gebracht. Die lösliche Bisulfitverbindung stellt sich der Konsument selbst dar.

Indophor (B) entsteht durch Erhitzen der Phenylglycin-o-carbonsäure mit kaustischem Alkali und ist Indoxylsäure. Stellt ein grünlichgraues Pulver dar; zerfällt in Gegenwart von Wasser, namentlich beim Erwärmen, in Kohlensäure und Indoxyl. Aus der alkalischen Lösung scheidet sich beim Schütteln mit Luft Indigo ab.

Die Prüfung dieser Erzeugnisse geschieht durch Vornahme von Druckproben oder durch Überführen einer gewogenen Menge in Indigo.

Synthetischer Indigo kommt in verschiedener Form und von verschiedenen Firmen in den Handel. Dessen Untersuchung erfolgt analog der des natürlichen Indigo (s. unten). Es seien erwähnt:

Indigorein B A S F (B) in Teig von 20-, 30- und 40 proz. Konzentration. Wird nach dem Heumannschen Verfahren aus Phenylglykokollcarbonsäure dargestellt.

Indigo M L B (H). 20-. 30- oder 40 proz. Paste.

Indigorein B A S F in Pulver L, S, S B, S L (B). Diese Marken bestehen aus fast reinem Indigotin; sie können etwas Feuchtigkeit und Aschenbestandteile enthalten.

Indigorein B A S F in Teig und Pulver E (B), **Indigo M L/W** (H) sind Produkte, die speziell für die Gärungsküpe bestimmt sind.

Indigolösung B A S F 20 %, **Indigoküpe B A S F** 60 % (B), **Indigo M L B, Küpe 1 und 2** (H) stellen reduzierten Indigo in Lösung dar.

Von Indigoderivaten befinden sich zurzeit folgende Produkte im Markt (Zeitschr. f. Farben-Ind. 1909, 247; „Der Indigo und seine Konkurrenten“ von Dr. F. Felsen):

Indigo M L B/T (H); **Indigo B A S F/G** (B) in Teig. Bestehen aus Dimethylindigo und liefern mehr grünstichige Töne als Indigo von großer Chlor- und Waschechtheit.

Indigo M L B/R (H); **Indigo B A S F/R** (B) sind rotstichigere Marken und enthalten Monobromindigo.

Indigo M L B/R R (H). (Gemisch von Mono- und Dibromindigo.)

Indigo R B N, R B (B); **Indigo M L B/2 B** (H); **Cibablau B** (I) sind Dibromindigo.

Indigo M L B/4 B (H) (Lehnes Färber-Ztg. **1909**, 52).

Bromindigo FB (By); **Cibablau 2 B** (I) bestehen aus Tetrabromindigo.

Bromindigo F B in Teig (Monit. scient. **1909**, 26) stellt eine blaue Paste dar; die wäßrige Lösung zeigt blaue Färbung; Salzsäure gibt einen Niederschlag; Natronlauge macht grün und gibt einen Niederschlag; Sodalösung entfärbt und erzeugt einen leichten Niederschlag. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung. Gibt lebhaftere und reinere Nuancen als Indigo.

Indigo M L B/6 B (H); ist vielleicht ein Pentabromindigo.

Bei Untersuchungen über gebromte Indigotine gelangen A. Binz und Th. Mark (Zeitschr. f. angew. Chem. 22, 1757; 1909) zu folgenden Ergebnissen:

1. In einem Gemisch von Indigo, Mono- und Dibromindigo lassen sich die Komponenten durch Abbau nur unvollkommen erkennen.

2. Die Anwesenheit von Indigo verrät sich durch die Bildung von Monosulfat, während Mono- und Dibromindigo kaum basische Eigenschaften haben. Indessen gibt diese Prüfung auf Indigo keine exakten Resultate, weil die bromierten Indigotine mechanisch wechselnde Säuremengen binden.

3. Die Analyse gelingt durch Extraktion. Tribromindigo läßt sich mit heißem Chloroform herauslösen. Durch Schütteln des Rückstandes mit einem kalten Gemisch von 80 Raumteilen Eisessig und 20 Raumteilen konz. Schwefelsäure gehen Indigo und Monobromindigo in Lösung deren relative Menge sich aus dem Bromgehalt der Mischung ergibt. Dibromindigo bleibt fast ungelöst zurück.

Thioindigofarbstoffe.

(P. Friedländer, Ber. 39, 1060; 1909.)

Thioindigorot B (K) ist ein bläulichroter Teig (K. Wirther Färber-Ztg. **17**, 85; 1906). Der Farbstoff ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, löslich dagegen mit grüner Farbe in Schwefelsäure. Er ist sublimierbar unter Bildung brauner Dämpfe. Charakteristisch ist die prachtvoll gelbrote Fluoreszenz der Lösung in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Toluol usw. Gefärbt wird er ganz ähnlich wie Indigo als Leukoverbindung in der Küpe, namentlich in der Hydrosulfitküpe. Auf Baumwolle kann er auch nach Art der Schwefelfarbstoffe mit Schwefelnatrium gefärbt werden. Er liefert lebhaft blaurote Töne von hoher Echtheit.

Küpenrot B A S F/B in Teig (B). (Bisthionaphtenindigo.)

Thioindigorot 3 B (K); **Helindonrot 3 B** (H)[1]. Dunkelblaurotes Pulver; sublimiert beim Erhitzen unter Bildung roter Dämpfe. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine dunkelgrüne Lösung, aus der beim Verdünnen rote Flocken ausfallen.

Thioindigorot B G (K); **Helindonrot B** (H). In den Reaktionen ähnlich den vorigen.

Cibarot R Teig (I) ist ein roter Teig, der beim Trocknen in ein rotes Pulver verwandelt wird. Sublimiert teilweise beim Erhitzen unter Bildung rotbrauner Dämpfe. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine grüne Lösung; beim Verdünnen werden rote Flocken gefällt.

Thioindigoscharlach G (K); **Cibarot G** (I). Stellen im trockenen Zustande rote Pulver dar, die beim Erhitzen unter Bildung brauner Dämpfe sublimieren. Konz. Schwefelsäure gibt eine Olivbraunlösung; beim Verdünnen treten rote Flocken auf.

Thioindigoscharlach 2 G (K); **Cibascharlach G** (I).

Thioindigoscharlach S (K); **Helindonscharlach S** (H). Sind im trockenen Zustande rote Pulver, die sich beim Erhitzen zersetzen. Mit konz. Schwefelsäure bildet sich eine blaugrüne Lösung, aus der beim Verdünnen orange Flocken gefällt werden.

Helindonscharlach R (H). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit kornblumenblauer Farbe; durch Verdünnen werden gelbrote Flocken präzipitiert. Sublimiert beim Erhitzen mit gelbroten Dämpfen.

Helindonechtscharlach R (H).

Cibascharlach 2 G (I).

Thioindigoscharlach R (K) gelbroter Teig (R. Wirther, Färber-Ztg. **1907**, 161; Fischer, Jahresber. **1907**, 491). Sublimiert beim Erhitzen unter Bildung brauner Dämpfe. Gibt lebhafte gelbrote Färbungen. Wolle wird in der Hydrosulfit- oder in der Gärungsküpe, Baumwolle in der Hydrosulfit-, Eisenvitriol- oder Zinkstaubküpe gefärbt.

Cibabordeaux B (I) ist ein bromiertes Thioindigorot. Rotbraunes Pulver, das beim Erhitzen unter Bildung roter Dämpfe sublimiert. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe; beim Verdünnen fallen rotviolette Flocken aus.

Cibaviolett B, 3 B, R (I).

Thioindigoviolett.

Helindonbraun G (H).

Helindonorange R (H).

Helindongelb 3 G N (H).

XIII. Schwefelfarbstoffe (Sulfinfarben)[2].

Unter der Bezeichnung „Cachou de Laval" wird in der Färberei ein Produkt gebraucht, das zuerst von Croissant und Bretonnière

[1] S. a. Dr. Feodor Felsen: Türkischrot und seine Konkurrenten. Berlin 1911.

[2] Vergl. a.: „Chemische Technologie der Gespinstfasern usw." von Dr. Otto N. Witt und Dr. Ludwig Lehmann. **1910**. V. 2. S. 705 u. ff.

durch Schmelzen von Sägemehl, Kleie und dergl. mit Schwefelnatrium erhalten wurde; es zeigt die bemerkenswerte Eigenschaft, Baumwolle im alkalischen Bade direkt zu färben und sich dann auf der Faser durch Metallsalze nuancieren zu lassen.

Durch Vidal u. a. sind unter Benutzung der verschiedensten aromatischen Verbindungen (Benzol-, Naphtalin-, Anthracen-Derivate usw.) neue schwefelhaltige Farbstoffe dargestellt worden, die zu großer Bedeutung gelangt sind. Sie dienen hauptsächlich zum Färben vegetabilischer Fasern, namentlich der Baumwolle. Das Färben geschieht in der Regel unter Erwärmen in einem Bade, das Schwefelnatrium und Kochsalz enthält; mit einzelnen vollzieht sich die Färbung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Häufig folgt dem Färben ein Dämpfprozeß oder eine Behandlung mit oxydierenden Substanzen (Wasserstoffsuperoxyd) zum Zwecke der Entwicklung. Manche Färbungen erlangen durch eine Nachbehandlung mit Bichromat und Kupfersalzen eine erhöhte Echtheit.

Schwarze Farbstoffe.

Anthrachinonschwarz (B) wird aus Dinitroanthrachinon dargestellt. Es stellt ein blauschwarzes, in kaltem Wasser mit bläulichschwarzer Farbe leicht lösliches Pulver dar.

Auronalschwarz und B extra (t. M.) liefert bläulichschwarze Färbungen.

Eclipsschwarz B, B extra, N, N konz., H (G).

Immedialbrillantcarbon F, F G (C).

Immedialbrillantschwarz B, 5 B V konz. (C).

Immedialcarbon B, R usw. (C) sind für Druck bestimmt.

Immedialschwarz V extra, G extra, F F extra usw. (C). Die Marke V extra wird durch Verschmelzen von p-Oxy-p′-o′-dinitrodiphenylamin mit Schwefelnatrium und Schwefel erhalten. Ist ein feines, nicht hygroskopisches Pulver, das in Wasser leicht löslich ist. Aus der wäßrigen Lösung wird der Farbstoff durch Säure gefällt. Die Färbungen zeichnen sich durch große Licht-, Wasch- und Säureechtheit aus.

Kaltschwarz B, R (A) sind schwarzbraune Pulver, die sich wenig in kaltem, besser in heißem Wasser mit braunschwarzer bzw. violettschwarzer Farbe auflösen.

Auf Salzsäurezusatz bildet sich ein violettschwarzer Niederschlag, der durch einen Säureüberschuß braun wird (B); die Marke R gibt unter gleichen Umständen einen schwarzbraunen, heller werdenden Niederschlag, Natronlauge erzeugt einen rotbraunen (B) oder violettschwarzen Niederschlag. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung. Baumwolle färbt sich aus kaltem Bade unter Zusatz von 2—5 g Glaubersalz und 5 g Seife per Liter. Für dunklere Nuancen wendet man 5 bis 15 g Glaubersalz und 3 g Seife an. Das Bad soll möglichst kurz sein.

Katigenblauschwarz B extra, 4 B, 4 B extra, G, N B extra, R, G (By) liefern ein blaustichiges Schwarz. Die Marke N B extra ist ein grauschwarzes Pulver, das sich in Wasser mit brauner Farbe löst. Salzsäure

entfärbt die wäßrige Lösung und erzeugt dann einen Niederschlag; Natronlauge verändert zunächst nicht, gibt dann aber ebenfalls einen Niederschlag. Sodalösung bewirkt keine Änderung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist bläulichgrau.

Katigenbrillantschwarz B extra (By) gibt ein lebhaftes blaustichiges Schwarz.

Katigenschwarz B, 2 B, 2 B extra konz. R, 2 R extra, S T extra, T extra konz., T G usw. (By) liefern vorzüglich wasch- und lichtechte Färbungen.

Katigentiefschwarz B, B G, B W, W R, F F (By) (Lehnes Färber-Ztg. 1909, 53).

Kryogenschwarz T B, T G usw. (B).

Melanogen T, G (H). Das Färben geschieht unter Zusatz von Soda und Kochsalz oder Glaubersalz, ohne Schwefelnatrium. Durch Nachbehandlung mit Metallsalzen entstehen sehr licht- und waschechte Färbungen.

Pyranilschwarz G (I) gibt ein grünstichiges Schwarz.

Pyrogenschwarz (I). Mit den verschiedenen Marken lassen sich sehr licht- und waschechte Färbungen herstellen.

Pyrolblauschwarz B (L).

Pyrolschwarz X, 2 X, 3 X, R O, R OO, 2 R OO (L). Die Färbungen werden mit Bichromat und Kupfervitriol nachbehandelt.

Schwefelschwarz T extra (A) wird aus Dinitrophenol und Polysulfiden in wäßriger Lösung dargestellt.

Sulfanilschwarz B, G (K).

Sulfoschwarz (R) färbt Baumwolle aus einem Bade, das Kochsalz und Soda enthält.

Thiogendiamantschwarz B, V (H), **Thiogenkohlschwarz M flüssig, Thiogenkohlschwarz O konz.** (H).

Thiogenschwarz M O konz., M A, B B, B R (H) und andere Marken eignen sich zum Färben, zum Teil auch für Druck (M D). (Fischer, Jahresber. 1907, 476.)

Thionalschwarz (S).

Thionblauschwarz G, B (K).

Thionschwarz (K) entsteht aus Dinitrophenol durch Behandlung mit Natriumsulfid in Mengen, die für die vollkommene Reduktion nicht ausreichen. Die verschiedenen Marken geben grünliche, rötliche und bläuliche Schwarz.

Thionviolettschwarz A (K) gibt ein rotstichiges Schwarz.

Thiophenolschwarz T extra (I) bildet sich durch Behandlung von Dinitrophenol mit Polysulfiden.

Thiophorschwarz T S extra, W L extra (CJ).

Thioninschwarz (O).

Vidalschwarz (P) entsteht durch Verschmelzen von p-Amidophenol oder p-Phenylendiamin mit Schwefelnatrium und Schwefel und löst sich in Wasser mit grüner Farbe. Man färbt die Baumwolle unter Zusatz von Soda und Kochsalz und fixiert in einem Bade von Bichromat und

Schwefelsäure. Es entstehen blaugraue bis schwarze Töne, die sehr echt sind.

Vidalschwarz S (P) entsteht aus dem Vidalschwarz durch Entfernung des überschüssigen Schwefelnatriums und Lösen in Alkalisulfit.

Graue Farbstoffe.

Pyrogengrau G, B, R (I).

Solidgrau D und S (Cl), sind schwarze, in Wasser und Alkohol unlösliche Pulver. Konz. Schwefelsäure erzeugt eine grauschwarze bzw. blauschwarze Lösung. Färben Baumwolle aus einer Schwefelnatrium-, Natriumhydroxyd- und kochsalzhaltigen Lösung in grauen Tönen. Nachbehandlung mit Kupfervitriol und Bichromat erhöht die Echtheit.

Thiogengrau extra stark (H).

Violette Farbstoffe.

Katigenviolett B (By) ist ein schwarzes Pulver, das sich in Wasser mit rotvioletter Farbe löst. Salzsäure rötet die wäßrige Lösung und erzeugt darin einen Niederschlag. Natronlauge verändert nach violettblau; Sodalösung bewirkt keine Änderung. Konz. Schwefelsäure gibt eine grüne Lösung. (Monit. scient. **1905**, 890.)

Immedialviolett C (C) gibt ein rötliches Violett.

Immedialindonviolett B konz. (C).

Thiogenheliotrop O (H) liefert bläulichviolette Färbungen, die durch Nachkupfern lichtechter werden.

Thiogenviolett B, V, B D extra stark (H). Die letztere Marke ist für Druck bestimmt. (Fischer, Jahresber. **1907**, 476.)

Blaue Farbstoffe.

Auronalblau 2 B extra, D (t. M.) werden direkt gefärbt. Für Druckzwecke eignen sich die verschiedenen Marken **Auronaldruckblaupaste I, III, B R, T R** (t. M.).

Hydronblau G und R i. T. (C) färben in einer mit Hydrosulfit und Natronlauge angesetzten Küpe und geben vorzüglich reib-, wasch- und chlorechte Färbungen. (P.-A. 17 946 C. Blaue Küpenfarbstoffe der Sulfinreihe aus den durch Kondensation von Nitrosophenolen und Carbazol in Gegenwart von konz. H_2SO_4 erhältlichen Produkten oder ihren Leukoverbindungen. [Färber-Ztg. **1910**, 350.])

Eclipsblau B, R (G).

Immedialblau C, C B, C R (C) werden in einem Bade mit Soda, Schwefelnatrium und Kochsalz eine Stunde bei 60—90° gefärbt; nachher wird mit Natrium- oder Wasserstoffsuperoxyd behandelt oder gedämpft. Die Marken C B und C R können auch mit Bichromat und Kupfervitriol nachbehandelt werden. Es entstehen sehr echte, indigoblaue Töne. Die Marke C wird durch Erhitzen von Oxy-Dinitrodiphenylamin mit Schwefel und Schwefelnatrium dargestellt. Das Handelsprodukt

ist ein graues, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver; in Soda und Ammoniak ist es wenig löslich, besser in Lösungen von Natriumhydroxyd und Schwefelalkalien. Konz. Schwefelsäure löst den Farbstoff nicht. (Rev. Génér. Mat. Col. 1900, 7.)

Immedialdirektblau B, J B, R, O D, B extra konz. lösl., 4 B extra konz., B B extra konz. und J N D konz. (C). Die direkten Färbungen sind sehr wasch- und lichtecht. Die Marke B extra konz. lösl. ist für den Druck bestimmt. Die Marken 4 B extra konz. und B B extra konz. sind blauschwarze Pulver, die sich mit blauer Farbe in Wasser lösen. Die Lösung wird durch Salzsäure mehr rotviolett gefärbt unter Bildung eines Niederschlages; Natronlauge verändert zunächst nicht, bald aber tritt ein Niederschlag auf; Sodalösung ist ohne Einwirkung. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine violettblaue Lösung (Monit. scient. 1908, 599).

Immedialdunkelblau C R V (C) gibt grünstichige Blau.

Immedialindogen-Marken (C) liefern Färbungen von guter Chlorechtheit.

Die Marke G G L (C) (Monit. scient. 1906, 725) stellt ein blaues Pulver dar, das in Wasser unvollständig mit blauer Farbe löslich ist. Die wäßrige Lösung wird durch Salzsäure noch violett verändert, dann entsteht ein Niederschlag. Natronlauge und Sodalösung geben einen Niederschlag. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung.

Immedialindon (C). Die verschiedenen Marken sind teils für Färbe-, teils für Druckzwecke bestimmt.

Immedialneublau G konz (C) (Monit. scient. 1905, 889). Schwarzes Pulver, das sich in Wasser mit blauer Farbe löst; die wäßrige Lösung wird durch Salzsäure violettrot; Natronlauge entfärbt sie und gibt dann einen Niederschlag; Sodalösung entfärbt. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine rötlichviolette Lösung.

Immedialreinblau (C) kommt als Paste und als Pulver in den Handel und wird aus Dimethyl-p-amido-p′-oxydiphenylamin hergestellt. Es liefert eine gut krystallisierende Bisulfitverbindung. Das Pulver ist von bronzeglänzender Farbe, ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, löst sich dagegen in kaustischen Alkalien, in konz. Schwefelsäure und konz. Salzsäure und liefert sehr reine und sehr lebhafte Blau.

Katigenblau B (By), **Katigenchromblau 5 G, 2 R** (By), **Katigendunkelblau G konz., R extra** (By) können bei gewöhnlicher Temperatur gefärbt werden.

Katigenindigo (By). Die verschiedenen Marken geben grün- bis rotstichige Blau.

Katigenmarineblau R extra (By).

Kryogenblau B, B X und **Kryogenschwarzblau** (B). Die Färbungen werden durch Dämpfen entwickelt.

Kryogendirektblau G, B, 3 B, 3 B extra (B). Die direkten Färbungen zeichnen sich durch gute Echtheitseigenschaften aus. (Lehnes Färber-Ztg. 1909, 12.)

Melanogenblau B (H) ist wahrscheinlich ein Produkt, das durch Erhitzen des chlorzinkhaltigen Zwischenproduktes der Naphtazarinschmelze mit Schwefel und Schwefelnatrium erhalten wird. Dieses wird, wie die Marke B G, in einem sodahaltigen Bade unter Zusatz von Kochsalz oder Glaubersalz (ohne Schwefelnatrium) gefärbt.

Pyrogenblau (I). Die verschiedenen Marken liefern Färbungen von indigoblauer bis rötlichblauer Nuance.

Pyrogendirektblau, Pyrogenindigo (I).

Pyrolblau, -direktblau, -marineblau (L).

Schwefelblau L extra, Schwefelindigo B (A).

Thiogenblau B, R, R R, B D konz. (H).

Thiogencyanin G, O, G D konz. (H).

Thiogendirektblau A (H) kann ohne Nachbehandlung gefärbt werden.

Thiogendunkelblau, Thiogenmarineblau R konz.

Thiogenneublau J L (H) gibt ein Stahlblau von hervorragender Lichtechtheit.

Thionalblau R, R R (S) sind durch Dämpfen zu entwickeln.

Thionalindigo S G (S) gibt indigoähnliche Töne. Die Färbungen werden durch Verhängen an der Luft entwickelt.

Thionaltiefblau G, S (S) können ohne Nachbehandlung verwendet werden.

Thionblau B konz. (K), **Thiondirektblau B U** (K), **Thionmarineblau B** (K).

Thiophorblau G, B (CJ), **Thiophorindigo C J** (CJ).

Grüne Farbstoffe.

Auronalgrün B, Auronaldunkelgrün I, T, B (t. M.).

Auronalolive N (t. M.) gibt eine gelbolive Färbung.

Brillantthionalgrün 2 G (S).

Eclipsgrün G (G) gibt ein lebhaftes blaustichiges Grün.

Eclipsoliv (G).

Immedialbrillantgrün G extra, Immedialdunkelgrün B, Immedialgelboliv G (C).

Immedialgrün G G X konz., G G extra, G G extra löslich, B B X konz., B B extra (C). Die Marke B B extra ist ein dunkles Pulver, das sich in Wasser mit grüner Farbe löst; durch Salzsäure wird diese bläulich, und es entsteht ein Niederschlag. Natronlauge verändert die Farbe der wäßrigen Lösung nach violett, während Sodalösung ohne Einfluß ist. Konz. Schwefelsäure gibt eine grauviolette Lösung.

Die Marke G G extra stellt ein grünes Pulver dar, dessen wäßrige Lösung gelblichgrüne Farbe besitzt. Salzsäure macht die wäßrige Lösung blauer und erzeugt darin einen Niederschlag. Natronlauge bewirkt zunächst keine Veränderung, nachher bildet sich unter Violettfärbung ein Niederschlag. Sodalösung macht blasser und gibt nach einiger Zeit einen Niederschlag. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine violettblaue

Lösung (Monit. scient. 1905, 889). Die Marke G G extra lösl. ist für Druckzwecke bestimmt.

Immedialoliv B, G, G G, 3 G (C) geben durch direkte Färbung blaustichige bis gelbstichige Olivtöne.

Immedialtiefgrün G (C).

Italienisch Grün (LD) wird durch Erhitzen von p-Nitrophenol mit Schwefel, Natronlauge und Kupfervitriol gewonnen. Baumwolle wird in einem kochsalzhaltigen Bade kochend in grünen Tönen angefärbt.

Katigengrün 2 B, 2 B X, 4 B, 2 G (By).

Katigenoliv (By).

Kryogenoliv (B).

Pyrogendunkelgrün B, 3 B (I).

Pyrogengrün B, 5 B, 2 G, 3 G, F B, F F (I).

Pyrogenoliv N (I). Der Farbstoff kann auf der Faser diazotiert werden.

Pyrolgrün-Marken (L).

Schwefelgrün G extra (A).

Thiogengrün B, G, G G, B L extra, G L extra, G D L extra (H). Die letztere Marke ist für Druck bestimmt (Fischer, Jahresber. 1907, 476).

Thionalgrün B, G G (S). Die direkten Färbungen sind sehr licht- und waschecht.

Thiongrün (K) ist das Einwirkungsprodukt von alkoholischem Natron auf p-Oxyphenylthioharnstoff.

Thiophorgrün G (CI).

Gelbe Farbstoffe.

Auronaldunkelgelb L 3 G, Auronalgelb 3 G, G R (t. M.).

Eclipsgelb G, 3 G (G). Werden aus Mono- oder Diformyl-m-Toluylendiamin hergestellt.

Immedialgelb D (C), aus m-Toluylendiamin, liefert ein etwas rotstichiges Gelb; die Marken GG und GG lösl. geben grünstichige Färbungen.

Katigengelb G, G G extra (By).

Kryogengelb G, R (B) geben grün- bis rotstichige Gelbtöne.

Pyrogengelb M, O, O R, 3 R (I).

Pyrolgelb G (L).

Schwefelgelb G extra, R extra (A).

Thiogengelb G, G G, G G D konz. (H). Letztere Marke dient für Druckzwecke (Fischer, Jahresber. 1907, 476).

Thiogengoldgelb A O, A konz. (H). **Thiogenoliv G G, G G N** (H).

Thionalgelb G, 3 G (S).

Thiongelb G, 2 G, G N (K) bilden sich aus Thio-m-toluylendiamin. Die Färbungen lassen sich mit diazotiertem p-Nitranilin kombinieren.

Thiophorgelb G, R (CJ).

Orange Farbstoffe.

Auronalorange R, 2 R (t. M.).

Immedialorange C, C löslich (C). Das letztere dient für Druckzwecke.

Pyrogenorange O (I) liefert ein braunstichiges Orange.

Thiogenorange-Marken (H) geben gelbliche bis rötliche Orangenuancen.

Thionorange N (K).

Thiophororange O (CJ).

Rote Farbstoffe.

Eclipskorinth G (G) liefert ein bräunliches Bordeauxrot.

Immedialbordeaux G konz. (C) liefert ein rotstichiges Bordeaux von guter Licht-, Wasch- und Säureechtheit.

Immedialprune S (C) gibt violettstichigere Färbungen und stellt ein violettschwarzes Pulver dar, das sich in Wasser mit violettbrauner Farbe auflöst; Salzsäure verändert die wäßrige Lösung nicht; Natronlauge und Sodalösung machen sie gelber. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine grauviolette Lösung. Wird hauptsächlich zum Färben von Baumwolle in mechanischen Apparaten empfohlen (Monit. scient. **1908**, 87).

Immedialpurpur C (C) färbt bläulichrot.

Schwefelkorinth B (A).

Thiogendunkelrot G, R (H), **-purpur O, O D extra stark** (H). Die letztere Marke ist für Druckzwecke bestimmt (Fischer, Jahresber. **1907**, 476).

Braune Farbstoffe.

Auronalbraun, Auronaldunkelbraun (t. M.).

Cachou de Laval ist in Wasser löslich, besitzt einen unangenehmen Geruch und färbt Baumwolle braun.

Cachou de Laval S entsteht aus dem ersteren durch Behandeln mit Alkalisulfiten und ist für den Kattundruck bestimmt. An deren Stelle werden jetzt neuere Produkte verwendet.

Eclipsbraun B, G, 3 G, N, R, V (G). Die Marke B wird durch Schmelzen von m-Toluylendiamin mit Polysulfiden in Gegenwart von Oxalsäure dargestellt.

Eclipsbronze, Eclipsdunkelbraun, Eclipsphosphin (G).

Immedialbraun G, B, R R, R extra konz., W konz., B R, B R lösl. (C) geben gelb- bis rotbraune Töne. Die mit den Marken B und G hergestellten Färbungen lassen sich mit diazotiertem p-Nitranilin kombinieren. B R lösl. eigenet sich für Druckzwecke. Die Marke B R ist ein braunes Pulver, das in Wasser mit brauner Farbe löslich ist. Salzsäure entfärbt die wäßrige Lösung unter Bildung eines Niederschlages. Natronlauge und Sodalösung entfärben ebenfalls. Konz. Schwefelsäure gibt eine braune Lösung.

Immedialbronze A, O D (C).

Immedialdunkelbraun A (C).

Immedialkatechu-Marken (C) geben katechuähnliche Nuancen. Die Marken B G und B G G bilden braunschwarze Pulver, die sich in Wasser wenig mit gelbbrauner Farbe lösen. Salzsäure, Natronlauge und Sodalösung verändern die wäßrige Lösung zunächst nicht, doch tritt

dann bald ein Niederschlag auf. Mit konz. Schwefelsäure entstehen braune Lösungen (Monit. scient. 1905, 889).

Katigenbraun 2 R, 4 R, V extra (By).

Katigenchrombraun 5 G (By) liefert durch Nachbehandlung mit Bichromat und Kupfervitriol licht- und waschechte Färbungen.

Katigengelbbraun G G extra, G R extra, 5 R extra, 0 R extra, R extra (By) geben gelbstichige bis rotstichige Braun.

Katigenkatechu B (By). **Katigenkhaki** G extra (By).

Katigenrotbraun R, 3 R (By), **Katigenschwarzbraun** (By).

Kryogenbraun A, G, R B (B).

Pyrogenbraun-Marken (I) geben gelb- bis rotstichige Brauntöne.

Pyrogendunkelbraun N, **Pyrogenkatechu**, **Pyrogenviolettbraun** S, R S (I).

Pyrolbraun G, **Pyrolbronze** G, 3 G, **Pyrolrotbraun** 4 R (L).

Sulfanilbraun 4 B (K).

Sulfocutch, Sulfogambir (R) werden mit Soda und Kochsalz gefärbt und mit Bichromat nachbehandelt.

Schwefelbraun G, G G, **-katechu** G, R, **-korinth** (A).

Thiogenbraun-Marken (H) für gelb- und rotstichige Braun. Die Marken S D konz., G C D konz. und G R D konz. sind für Druck bestimmt (Fischer, Jahresber. 1907, 476).

Thiogenbronze G, **-gelbbraun** 0 G konz., **-katechu** R, **-khaki** 0, N konz. (H).

Thiokatechin (P) wird durch Schmelzen von Paradiaminen und Acetyl-Nitraminen mit Schwefel und Schwefelnatrium erhalten und färbt die Baumwolle braun. Das Produkt ist, ebenso wie **Thiokatechin S**, durch die neueren Schwefelfarbstoffe ersetzt.

Thionalbraun B, G, G G extra, M (S) geben gelbstichige bis rotstichige Braun.

Thionalbronze G (S).

Thionbraun G, 0, R, 3 R (K).

Thiophordunkelbraun B, N G extra, N R extra (CJ).

Thioximbraun R (O) gibt ein rotstichiges Braun.

Allgemeiner Gang für die chemische Untersuchung von Farbstoffen.

Handelt es sich darum, einen technischen Farbstoff, dessen Natur unbekannt ist, zu untersuchen, so wird, außer der Feststellung seiner Löslichkeit in Wasser oder Alkohol, ein Färbversuch stets das zunächst liegende Experiment sein (s. S. 701). Man erkennt aus diesem einmal die Nuance und lernt außerdem das ganze Verhalten des Körpers der Faser gegenüber kennen. Liegen über letzteres keine Angaben vor, so wird man vorerst im neutralen Bade auf Wolle zu färben versuchen. Bei allen basischen Farbstoffen, mit Ausnahme des Methylgrüns, wird sich der Farbstoff vollständig fixieren und das Bad nahezu farblos

werden. Bei grünen Farbstoffen wird man besser von vornherein Seide anwenden.

Färbt sich der Farbstoff ohne Beize nicht an, so versucht man es zunächst mit verdünnter Schwefelsäure, Alaun oder Zinnchlorid. Durch diese Zusätze lassen sich sowohl die Säure- als die Alkalifarbstoffe fixieren. Die Anzahl der letzteren ist eine zu beschränkte (Alkaliblau, Alkaligrün, Alkaliviolett), als daß ihre Erkennung Schwierigkeiten böte. Ebenso wird man Farbstoffe, die in alkalischer Lösung die Baumwolle anfärben, und solche, die sich nur auf metallischen Beizen fixieren, leicht herausfinden.

Gemenge verschiedener Farbstoffe charakterisieren sich gewöhnlich als solche, wenn man sie im pulverigen Zustande dünn über ein mit Wasser oder Alkohol befeuchtetes Filtrierpapier streut. Die einzelnen Gemengteile erzeugen alsdann verschieden gefärbte Flecke darauf. Häufig lassen sich diese auch erkennen, wenn man einen Tropfen der Lösung auf Filtrierpapier fallen läßt. Der erzeugte Fleck ist alsdann an den Rändern anders gefärbt als in der Mitte, weil die verschiedenen Farbstoffe das Papier ungleich durchdringen[1]).

Nach W. Suida (Zeitschr. f. physiol. Chem. 68, 381; Chem. Zentralbl. **1910**, II, 1512) ist salzsaures Guanidin anscheinend ein gutes Reagenz auf saure oder basische Farbstoffe, besonders wenn noch eine freie Säure, wie Essigsäure zugegen ist. Es gibt in wässeriger Lösung mit Pikrinsäure und Farbsäuren wasserlösliche krystallinische Niederschläge; alle rein basischen, nicht sulfurierten Farbstoffe werden nicht gefällt. Bei Aminosulfonsäuren nimmt die Fällbarkeit mit Zunahme der Amino- und Sulfongruppen im allgemeinen ab. Oxyazofarbstoffe, sowie Pikrinsäure und Alizarinrot werden mehr oder minder quantitativ gefällt; enthalten sie noch freie oder alkylierte Aminogruppen, so werden sie mit Zunahme derselben immer schlechter gefällt. Farbstoffe mit Hydroxyl- und Carboxyl- oder Sulfongruppen geben Fällungen, gleichgültig, ob sie noch Aminogruppen enthalten oder nicht.

Die wichtigeren Reagenzien für die Identifizierung von Farbstoffen sind: konz. Schwefelsäure, Salzsäure, Alkalilauge und Zinkstaub, und (speziell für Azofarbstoffe) noch Chlorcalciumlösung.

Konz. Säuren bewirken bei den meisten Farbstoffen charakteristische Farbenveränderungen.

Da viele Farbstoffe von sonst gleicher Nuance häufig ganz verschiedene Veränderungen erleiden, so ist die konz. Schwefelsäure ein vorzügliches Reagens zur Erkennung von Gemischen. Man gießt auf ein Porzellanschälchen einige Tropfen Schwefelsäure und streut eine kleine Menge des Farbstoffpulvers darüber. Die verschiedenen Gemengteile verraten sich alsdann durch Bildung verschiedenfarbiger Streifen in der Flüssigkeit, die namentlich beim Hin- und Herneigen der Schale

[1]) Häufig wird auch die Kapillaranalyse gute Dienste leisten. (Vergl.: „Kapillaranalyse usw. von Friedrich Goschelsroeder." Separatabdruck aus den Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel. Bd. XIV. Basel **1901**. S. 59 u. ff.

deutlich hervortreten. Basische Farbstoffe, die stets in Form ihrer neutralen Salze zur Verwendung kommen, zeigen häufig ein verschiedenes Verhalten gegen Alkalien. Die Salze des Rosanilins werden z. B. unter Abscheidung der Base durch verdünnte Alkalilauge zersetzt, während dieses bei dem Safranin nicht der Fall ist.

Besonders charakteristisch ist das Verhalten gegen Zinkstaub und andere Reaktionsmittel. Fast alle Farbstoffe werden durch diese entfärbt, doch ist der dabei stattfindende Prozeß ein sehr verschiedener. Während z. B. die ganze Klasse der Azokörper völlig gespalten wird, so daß sich aus den Zersetzungsprodukten der Farbstoff nicht leicht wieder herstellen läßt, gehen andere in sogenannte Leukobasen über, die sich an der Luft meist wenig oxydieren, durch passende Oxydationsmittel jedoch in den ursprünglichen Körper zurückgeführt werden können Letztere Eigenschaft zeigen sämtliche Farbstoffe der Rosanilinreihe.

Eine dritte Klasse von Farbkörpern wird durch Reduktionsmittel ebenfalls entfärbt; die entstandene farblose Verbindung geht jedoch, namentlich in alkalischer Lösung, bei Berührung mit der Luft sehr schnell in den ursprünglichen Farbstoff über. Kocht man z. B. eine stark gefärbte alkoholische Safraninlösung unter Zusatz von Alkalilauge mit Zinkstaub, so tritt schnell Entfärbung ein. Nimmt man die Reduktion in einem Kolben vor und verstopft diesen, nachdem durch Kochen zuvor die Luft ausgetrieben wurde, so hält sich die Flüssigkeit völlig farblos, nimmt jedoch beim Herausziehen des Stopfens plötzlich wieder die ursprüngliche Färbung an.

Magdalarot, Mauvein, Chrysanilin und Indulin zeigen analoge Erscheinungen; in geringerem Maße das Methylenblau.

Azofarbstoffe werden bei der Reduktion meist in der Weise gespalten, daß die beiden Stickstoffatome der Azogruppe sich auf die ursprünglichen Komponenten verteilen unter Übergang zu Amidogruppen. So gibt z. B. Oxyazobenzol: $C_6H_5 - N = N - C_6H_4OH$: Anilin und Paraamidophenol. Befindet sich in einem dieser Reste eine Sulfongruppe, so entstehen die entsprechenden Sulfonsäuren. Dieses Verhalten der Azokörper gibt in vielen Fällen ein gutes Mittel an die Hand, um deren Konstitution zu ergründen; doch erfordert die Trennung der Spaltungsprodukte, namentlich da, wo sich in beiden Resten Sulfongruppen befinden, viel Übung.

Man bedient sich zur Reduktion statt des Zinkstaubs besser einer sauren Zinnchlorürlösung. Diese reduziert beim Erwärmen die meisten Azofarbstoffe sehr leicht. Das Zinn entfernt man mit Schwefelwasserstoff.

Basen kann man nach Zusatz von Alkalilauge mit Äther ausziehen, während die Sulfonsäuren in der alkalischen Lösung bleiben.

Über weitere Untersuchung und Trennung dieser Körper lassen sich bestimmte Regeln nicht aufstellen. Häufig wird man zur Elementaranalyse schreiten müssen, ein andermal genügen einige einfache Reaktionen, um zum Ziele zu gelangen.

Die folgenden Tabellen bilden eine Zusammenstellung vieler im Handel vorkomme der Farbstoffe mit ihren wichtigsten Reaktionen auf der Faser [1]).

[1]) Eine Anleitung zur Ermittelung einiger der gebräuchlichsten Farbstoffe auf der Faser gibt Dr. C. Dreher (Zeitschr. f. Farben- u. Textil-Chem. **93**, 415; 1902). Die Unterscheidungsmethoden werden zunächst nach den Verbrauchsgebieten der Farbstoffe angeordnet, so daß zuerst die Baumwollfarben, dann die Wollfarben usw. behandelt werden. Mit Bezug auf die Einzelheiten in der Vornahme der Reaktion muß auf die Publikation selbst verwiesen werden. S. auch: Prüfung der Teerfarbstoffe von E. T. Graves (Leipziger Färber-Ztg. **1904**, S. 154, 161, 185, 193, 203).

G. Gulinow (Z. f. Farben- u. Textil-Ch. **5**, 337; Ch. Z. **1906**, II, 1783).

A. Peltzer (Färber-Ztg. **18**, 17; Chem. Zeitg. **31**, I, 996; 1907; Fischer Jahresb. **1907**, 498).

G. Nothnagel und R. Vive (Veröff. a. d. Gebiete des Militärsanitätswesens **38**, 20; Chem. Zeitg. **32**. I, 1993; 1908). — (Vff. stellen in einer Tabelle die Reaktionen zusammen, die zur Erkennung des Indanthrens auf der Faser und seiner Unterscheidung von Indigo und Schwefelfarbstoffen geeignet sind, und geben Vorschriften zur Prüfung der mit ersterem gefärbten baumwollenen Stoffe.)

G. Capron (Rev. Génér. des Mat. Col. **1908** [**22**], 315; Chem. Zeitg. **32**, Rep. 626; 1908).

T. J. Efremenko (Nachr. d. Ges. z. Beförd. d. Manuf. Ind. **10**. 100, 347; Zeitschr.. f. angew. Ch. **21**. 1256; 1908).

G. E. Holden. (Vf. bringt sehr interessante neue Tabellen über seine mit wenigen Reagenzien — hauptsächlich Chloroform und Titanchlorür — ausgeführten Bestimmungen, wobei auch die neuen Küpenfarben (Indanthren-, Algol-, Thioindigo-, Ciba-Farbstoffe usw.) berücksichtigt sind. — J. of Soc. of Dy. a. Col. **1909**, 47; Z. f. angew. Ch. **22**. 694; 1909.)

Anmerkungen zu den Tabellen.

Die Tabellen enthalten zuerst die Beizenfarbstoffe, dann die direktziehenden Farbstoffe (für Wolle, Seide, Baumwolle). Die Schwefelfarbstoffe sind je am Schlusse einer Gruppe zusammengezogen. In den einzelnen Kategorien sind die Namen alphabetisch geordnet. Diese Anordnung ist aus naheliegenden Gründen nicht konsequent durchführbar.

Zur Prüfung auf der „Faser“ bringt man kleine Abschnitte des gefärbten Gewebes oder Garnes in Porzellanschälchen und versetzt mit ca. 1 ccm Reagenslösung. Die Angaben der Tabellen beziehen sich auf die Erscheinungen, die sofort oder doch nur sehr kurze Zeit nach dem Zusammenbringen mit dem Reagens eintraten. Eine große Zahl der Reaktionen ist in den letzten Jahren im technisch-chemischen Laboratorium des eidgen. Polytechnikums durch die Assistenten L. Veillon, G. Weber, O. Knecht und W. Dürsteler ausgeführt worden (s. Färber-Ztg. **1903**, Nr. 9, 10; **1904**, Nr. 8, 9; **1905**, Nr. 6); andere sind dem Journ. of Soc. of Dy. a. Color. 1905, 1906, 1907, 1908, 1909, 1910 und 1911 entnommen. Die letzteren sind mit einem * bezeichnet.

Wir haben die Tabellen auch für die neue Auflage tunlichst ergänzt, obschon wir deren Wert für die Bedürfnisse der Praxis nicht allzu hoch einschätzen; für manche Zwecke leisten sie doch gute Dienste.

Abkürzungen: F = Faser; L = Lösung.

Bei den mit * bezeichneten Farben ist die verwendete Salpetersäure von der Konzentration S = 1,42.

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
				Schwarze und
*Alizarinblauschwarz GT (B) (Wolle; nachchromiert)	F: viel röter L: blaßrot	—	F: etwas röter L: farblos	—
Alizarinschwarz mit Chrombeize (Wolle)	F: wenig Veränderg. L: schmutzig grau	—	F: wenig Veränderung L: schmutz. osa	—
Alizarinschwarz SNT(H) Mit $K_2Cr_2O_7$ nachbehandelt (Wolle)	F: violett L: violett	—	F: unverändert L: farblos	—
*Anthracenblauschwarz BE (C) (Wolle; nachchromiert)	F: röter L: blau	—	F: unverändert L: farblos	—
*Anthracenchromschwarz PFB extra (C). Mit $K_2Cr_2O_7$ nachbehandelt (Wolle)	F: unverändert L: farblos	—	F: unverändert L: farblos	—
*Anthracenchromschwarz PPN extra (C). Mit $K_2Cr_2O_7$ nachbehandelt (Wolle)	F: violett L: violett	—	F: unverändert L: farblos	—
Azosäureschwarz 3 BL. Mit Chrombeize (Wolle)	karminrot	keine Veränderung	F: rötlich L: rosa	keine Veränderu
Blauholz mit Chrombeize (Wolle)	F: olivbraun L: gelb	violett	F: langsam rotviolett L: rotviolett	—
Blauholz mit Eisenbeize (Wolle)	F: olivbraun L: gelb	F: stumpf purpur L: hellrot	F: karmoisin L: karmoisin	—
*Chromechtschwarz PWR (I). Mit $K_2Cr_2O_7$ nachbehandelt (Wolle)	F: grüner L: farblos	—	unverändert	—
Chrompatentschwarz TG mit Chrombeize (Wolle)	F: dunkelgrün, dann braun L: rot	keine Veränderung	F: dunkelrot L: schwach rosa	keine Veränderu
Chrompatentschwarz BT mit Chrombeize (Wolle)	F: grün, dann rot L: grün, dann rot	keine Veränderung	F: schwach blau L: schwach rosa	keine Veränderu
Chrompatentschwarz TR mit Chrombeize (Wolle)	F: grün, dann braun L: grün, dann braun	keine Veränderung	dunkelblau	keine Veränderu
Chrompatentschwarz T m. Chrombeize (Wolle)	dunkelgrün	keine Veränderung	blaugrün	keine Veränderu
Chrompatentschwarz TB. Mit $CuSO_4$ + $K_2Cr_2O_7$ nachbehandelt (A) (Wolle)	F: schwarz L: rotviolett, beim Verdünnen blaurot	—	F: dunkelrotbraun, beim Verdünnen dunkelviolettbraun L: schwach gelblich, beim Verdünnen schwach rötlich	—

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
graue Farben				
F: olivbraun L: oliv	—	—	F: viel blauer L: farblos	F: beim Kochen graulichblau L: farblos
olivbraun	F: grünblau	F: dunkelgrün-blau	—	schmutzig oliv-gelb
F: dunkelrot L: farblos	—	—	F: rötlichviolett L: rötlichviolett	F: beim Kochen hellviolett L: violett
F: dunkelbraun L: gelb	—	—	F: unverändert L: farblos	beim Kochen keine Veränderung
F orangebraun L: hellbraun	—	—	F: unverändert L: farblos	unverändert
F: röter L: hellrot	—	—	F: violett L: violett	F: beim Kochen entfärbt L: farblos
blauschwarz	grünlich	blau	—	hellgrün
orange mit rotem Rand	F: langsam violett	F: violett L: violett	—	erst purpur, dann braun
gelborange	F: langsam violett	F: violett L: violett	—	erst purpur, dann braun
F: gelbbraun L: gelblichbraun	—	—	unverändert	beim Erwärmen tiefblau
braunrot	keine Veränderung	dunkelblau	—	entfärbt
braun	keine Veränderung	schwach blau	—	entfärbt
braun	geringe Veränderung	rotviolett	—	entfärbt
braunrot	keine Veränderung	schwach blau	—	entfärbt
F: dunkelbraun L: bräunlichgelb, beim Verdünnen bräunlich	—	F: dunkel-violettbraun L: schwach karminrot	—	—

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HC
*Chromsäureschwarz G (I). Mit $K_2Cr_2O_7$ nachbehandelt (Wolle)	F: tiefbläulichkarmoisin L: hellkarmoisin	—	unverändert	—
*Chromschwarz PW (I). Mit $K_2Cr_2O_7$ nachbehandelt (Wolle)	F: grünlichblau L: tiefblau	—	unverändert	—
Chromschwarz mit Indigogrund (Wolle)	F: schmutzig rotbraun L: schmutzig grüngelb, beim Verdünnen grün	wenig Veränderung	F: röter L: karmoisin	—
Diamantschwarz mit Chrombeize (Wolle)	F: grüner L: blaugrün, beim Verdünnen violett	—	F: dunkelgrün L: farblos	—
*Diamantschwarz F (L). Mit $K_2Cr_2O_7$ nachbehandelt (Wolle)	F: dunkelgrünlichblau L: hellgrünlichblau	—	F: dunkelblau L: farblos	—
Domingoalizarinschwarz B (L). Mit $K_2Cr_2O_7$ nachbehandelt (Wolle)	F: violettstichig	—	—	—
*Eriochromblauschw. B konz. (G). Mit $K_2Cr_2O_7$ nachbehandelt (Wolle)	F: schwarz L: blau	—	F: unverändert L: farblos	—
*Eriochromschwarz P konz. (G). Mit $K_2Cr_2O_7$ nachbehandelt (Wolle)	F: unverändert L: hellgrün	—	F: unverändert L: farblos	—
*Eriochromschwarz T (G). Mit $K_2Cr_2O_7$ nachbehandelt (Wolle)	F: blauer L: blau	—	F: unverändert L: farblos	—
*Fast Union Black BL (I) (Halbwolle). Mit $K_2Cr_2O_7$ nachbehand.	F: dunkelgrün L: bläulichgrün	—	F: dunkelblau L: farblos	—
*Oxychromschw. F (O) (Wolle; mit K_2CrO_7)	F: kastanienbraun L: grünlich	—	F: blauer L: farblos	—
*Palatinchromblauschwarz W 2 B (B). Mit $K_2Cr_2O_7$ nachbehandelt (Wolle)	F: tiefviolett L: ,,	—	unverändert	—
*Palatinchromschwarz 6 B (B). Mit $K_2Cr_2O_7$ nachbehandelt (Wolle)	F: hellblau L: farblos	—	unverändert	—
*Palatinchromschwarz CST (B) (Wolle mit $K_2Cr_2O_7$ nachbehand.)	F: braun L: braun	—	F: unverändert L: farblos	—
*Palatinchromschwarz CSB (B) (Wolle mit $K_2Cr_2O_7$ nachbehand.)	F: violett L: ,,	—	F: unverändert L: farblos	—
*Palatinchromschwarz S (B). Mit $K_2Cr_2O_7$ nachbehandelt (Wolle)	F: violett, dann purpur L: violett, dann purpur	—	unverändert	—
*Agalmaschwarz B (B) (Wolle)	F: dunkelkarmoisin L: karmoisin	—	F: violett L: ,,	—
*Agalmaschwarz 4 B (B) (Wolle)	F: braun L: ,,	—	F: violett L: ,,	—
Agalmaschwarz 4 BT (B) (Wolle)	F: violett L: ,,	—	F: violett L: ,,	—

HNO_3 (s = 1,40)	(NH_3 s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
F: tieforangebraun L: hellbraun	—	—	F: wenig verändert L: purpur unverändert	F: beim Erwärmen tiefblau L: hellblau beim Erwärmen dunkelblau
F: gelblichbraun L: braun	—	—		
gelb mit rotem Rand	F: röter	F: röter	—	wenig Veränderung
dunkelrot	F: — L: blaugrün	F: dunkler L: blaugrau	—	entfärbt
F: dunkelorangebraun L: stumpfgelb	—	—	unverändert	beim Erwärmen bläulichgrau
F: dunkelbraun, langsam heller	—	—	—	—
F: olivbraun L: braun	—	—	F: unverändert L: farblos	F: beim Kochen hellblau L: blau
F: olivbraun L: braun	—	—	F: unverändert L: farblos	F: beim Kochen bläulichgrün L: bläulichgrün
F: braun L: farblos	—	—	F: braun L: ,,	F: beim Kochen blau L: blau
F: orangebraun L: ,,	—	—	F: etwas blauer L: farblos	beim Erwärmen graulichblau
F: rötlichgelb L: gelb	—	—	F: violett L: ,,	beim Kochen entfärbt
F: kastanienbraun L: dunkelrötlichgrau	—	—	unverändert	unverändert
F: rot L: gelblich	—	—	F: hellblau L: rot	F: beim Erhitzen hellblau L: hellblau
F: braun L: hellbraun	—	—	F: dunkelbraun L: braun	beim Kochen violett
F: braun L: ,,	—	—	F: unverändert L: farblos	F: beim Kochen heller L: blau
F: kastanienbraun L: rötlichgrau	—	—	unverändert	beim Erwärmen schmutzig rötlichblau
F: hellbraun L: braun	—	—	F: grünlichblau L: ,,	F: beim Kochen entfärbt L: farblos
F: orange L: ,,	—	—	F: blau L: bläulich	beim Kochen entfärbt
F: orange L: ,,	—	—	F: blau L: ,,	beim Kochen entfärbt

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HC
*Agalmaschwarz 10 B (B) (Wolle)	F: unverändert L: farblos	—	F: unverändert L: farblos	—
Alizarinblauschwarz B (Wolle)	blauviolett	keine Veränderung	violett	geringe Veränderu
Amidosäureschwarz B (A) (Wolle)	F: etwas dunkler	F: etwas dunkler	F: etwas dunkler	F: dunkle
Amidosäureschwarz 4 B (A) (Wolle)	F: etwas dunkler und blaustichiger	—	F: etwas dunkler	—
Amidosäureschwarz 6 B (A) (Wolle)	F: etwas dunkler und blaustichiger	—	—	—
Anthracitschwarz D (Wolle)	F: grüner L: grünlichgrau	wenig verändert	F: violett L: ,,	—
Azosäureschwarz 3 BL (Wolle)	karminrot	schwach rötlich	ziegelrot	schwach ziegelrot
*Benzylsäureschwarz BB (I) (Wolle)	F: blauer L: farblos	—	F: purpurschwarz L: farblos	—
Biebricher Patent-schwarz (Wolle) blau-schwarz	blaugrün	keine Veränderung	färbt schwach röt-lich ab	keine Veränderu
Chromechtschwarz B (Wolle)	blau	geringe Veränderung	geringe Veränderung	geringe Veränderu
Chrompatentschwarz TG (Wolle)	F: grün, dann braun L: rot	dunkelbraun	F: dunkelbraun L: rosa	keine Veränderu
Chrompatentschwarz BT (Wolle)	F: braun L: grün, dann rot	F: geringe Veränderung L: rötlich-braun	F: blau L: rosa	keine Veränderu
Chrompatentschwarz TR (Wolle)	F: grün, dann braun L: grün, dann braun	F: geringe Veränderung L: rötlich-braun	F: braun L: rosa	keine Veränderu
Chrompatentschwarz T (Wolle)	grün, dann dunkelgrün	ganz geringe Veränderung	F: blaugrün L: rötlichviolett	keine Veränderu
*Corvan Black B (I) (Wolle)	F: etwas röter L: farblos	—	unverändert	—
*Eriochromschwarz M (G) (Wolle)	F: marineblau L: hellblau	—	unverändert	—
Jetschwarz R (Wolle)	F: tiefblau L: tiefblau	wenig Veränderung	F: wenig Verän-derung L: schwach grün	—
*Kresolschwarz BB (O) (Wolle)	F: rötlichviolett L: blaßrot	—	F: rötlich violett L: blaßrot	—
*Kresolschwarz 6 B (O) (Wolle)	F: dunkelrot L: blaßrot	—	F: dunkelrot L: rot	—
*Naphtolblauschwarz BN (C) (Wolle)	F: dunkelblau L: ,,	—	F: grünlichblau L: ,,	—
*Naphtolgrünschwarz G (C) (Wolle)	F: hellgrün L: dunkelgrün	—	F: hellgrün L: grün	—

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
F: rot L: ,,	—	—	F: blau L: ,,	beim Kochen entfärbt
braungelb	geringe Veränderung	färbt bläulich ab	—	F: heller L: braungelb
F: tiefrotbraun	F: etwas blaustichiger	F: etwas blaustichiger	—	—
F: tiefrotbraun	F: etwas blaustichiger L: hellblau	F: etwas blaustichiger	—	—
F: tiefrotbraun	F: blaustichiger L: hellblau	F: etwas blaustichiger	—	—
grünlichgelb mit braunem Rand	—	F: wenig verändert L: rosa	—	tiefrotviolett
rotbraun	schwach bordeaux	bordeauxrot	—	entfärbt
F: rot L: ,,	—	—	F: dunkelblau L: blauschwarz	beim Erwärmen hellbläulichgrün
braunrot	färbt blau ab	färbt bläulich ab	—	keine Veränderung
schmutzig braun	geringe Veränderung	geringe Veränderung	—	geringe Veränderung
rötlichgelb	rötlichblau	dunkelblau	—	entfärbt
braun	F: geringe Veränderung L: weinrot	F: blau L: blau	—	entfärbt
rötlichgelb	blauviolett	stark blauviolett	—	entfärbt
rötlichgelb	schwach blau	blau	—	entfärbt
: nach und nach tiefdunkelkarmoisin : hellkarmoisin	—	—	unverändert	wenig verändert
: gelbbraun : stumpfgelb	—	—	unverändert	wenig verändert
elb mit rotbraunem Rand	F: wenig Veränderung	F: dunkelgrün	—	heller, schließlich farblos
: dunkelrot : ,,	—	—	F: violett L: ,,	F: beim Kochen hellgrün L: farblos
: orangerot : rot	—	—	F: violett L: ,,	F: beim Kochen grün L: farblos
: fuchsinrot : rot	—	—	F: violett L: ,,	beim Kochen entfärbt
rot ,,	—	—	F: violett L: ,,	beim Kochen entfärbt

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10 % H
Naphtolschwarz B (Wolle)	F: dunkelblaugrün L: grünblau, beim Verdünnen violett	wenig Veränderung	F: wenig Veränderung L: farblos	—
Naphtolschwarz 3 B (Wolle)	F: dunkelgrün L: grünblau	wenig Veränderung	F: wenig Veränderung	—
Naphotolschwarz 6 B (Wolle)	F: grüner L: grünlich, beim Verdünnen blauviolett	wenig Veränderung	F: röter L: farblos	—
Naphtylaminschwarz D (Wolle)	L: blauschwarz, beim Verdünnen rotviolett	wenig verändert	F: wenig verändert L: hellgrün	—
*Naphtylaminschwarz ES 5 B (C) (Wolle)	F: grüner L: grünlichblau	—	unverändert	—
*Naphtylaminschwarz ESN (C) (Wolle)	F: blauer L: hellblau	—	unverändert	—
*Naphtylaminschwarz EFP (C) (Wolle)	F: dunkelgrün L: hellbläulichgrün	—	unverändert	—
*Naphtylaminschwarz SGL (By) (Wolle)	F: unverändert L: grünlichblau	—	F: unverändert L: farblos	—
Nerol B (Wolle)	blau	keine Veränderung	geringe Veränderung	keine Veränder
Nerol BB (Wolle)	blau	keine Veränderung	blauer	keine Veränder
Nyanzaschwarz B (Wolle)	dunkler mit Grünstich	blauer	blauviolett	blauer
Nigrosin (spritlöslich) (Wolle)	F: dunkelgrünlichschiefer L: dunkelgrau	—	F: dunkelschiefer	—
Orthoschwarz 3 B (A) (Wolle)	F: rotbraun L: beim Verdünnen rot	—	F: karmin L: karmin	—
*Säureschwarz 3 BL (I) (Wolle)	F: tiefhimmelblau L: himmelblau	—	unverändert	—
*Säureschwarz 8 B (B) (Wolle)	F: blauer L: bläulich	—	F: violett L: ,,	—
*Säureschwarz T (I) (Wolle)	F: tiefblau L: ,,	—	F: etwas röter L: karmoisin	—
*Sulfoncyaninschwarz 4 B (By) (Wolle)	F: unverändert L: farblos	—	F: heller L: violett	—
*Sulfoncyaninschwarz BR (By) (Wolle)	F: unverändert L: farblos	—	F: heller L: hellbraun	—
Taboraschwarz X (Wolle)	blauschwarz	keine Veränderung	keine Veränderung	keine Veränder
Viktoriaschwarz 5 G (Wolle)	L: schmutzig grün	—	F: grüner L: farblos	—
Viktoriaschwarzblau (Wolle)	L: blaugrün	—	—	—
Wollgrau (Wolle)	F: schmutzig hellmarron L: schmutzig grau	grauviolett	F: heller L: bräunlichmarron	—

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
orangerot	F: blauviolett L: violett	F: wenig Veränderung	—	karmoisinrot
rot	F: blauviolett L: violett	F: wenig Veränderung	—	stumpf-karmoisin
rot	L: hellblau	F: wenig Veränderung	—	dunkelpurpur
braun	L: hellrot	F: blauer L: blau	—	wenig verändert
F: tiefrot L: ,,	—	—	F: wenig verändert L: hellblau	beim Erwärmen hellblau
F: karmoisin L: ,,	—	—	fast unverändert	beim Erwärmen entfärbt
F: gelblichbraun L: tiefkarmoisin	—	—	F: grünlichblau L: hellblau	beim Erwärmen entfärbt
F: dunkelbraun L: tiefkarmoisin	—	—	F: blau L: blau	beim Kochen entfärbt
braunrot	geringe Veränderung	geringe Veränderung	—	geringe Veränderung
braunrot	geringe Veränderung	geringe Veränderung	—	geringe Veränderung
braunrot	dunkler	grauer	—	geringe Veränderung
—	F: braun L: grau	F: purpurbraun	—	—
F: rotbraun L: rosa	F: mehr violettstichig L: violett	F: violett	—	F: blaustichiger
F: hellrot L: ,,	—	—	F: etwas grüner L: grünlichblau	beim Erwärmen bläulichgrün
F: orange L: ,,	—	—	F: grün L: ,,	beim Kochen entfärbt
F: hellrot L: ,,	—	—	F: etwas grüner L: grünlich	beim Erwärmen bläulichgrün
F: hellbraun L: dunkelbraun	—	—	F: blauer L: farblos	F: beim Kochen grau L: farblos
F: entfärbt L: dunkelbraun	—	—	F: heller L: braun	beim Erhitzen grünlich
braunrot	blau	rötlichviolett	—	farblos
schmutzig rot	L: blauviolett	F: dunkelgrün L: grün	—	entfärbt
rotgelb mit rotem Rand	L: rotviolett	F: grüner L: schmutzig violett		—
grüngelb mit grünem Rand	F: stumpfbraun	F: stumpfhellbraun	—	violett

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
Wollschwarz (Wolle)	L: tiefblau, beim Verdünnen violett	—	F: braunpurpur L: schmutzig braun	—
Wollschwarz 6 B (Wolle)	blauschwarz	keine Veränderung	Lösung rötlich	keine Veränderu
Wollschwarz 4 BF (Wolle)	blauschwarz	keine Veränderung	violettrot	keine Veränderu
Wolltiefschwarz 2 B (Wolle)	blauschwarz	keine Veränderung	violettrot	keine Veränderu
Wolltiefschwarz 3 B (Wolle)	blauschwarz	keine Veränderung	violettrot	keine Veränderu
*Unionblack BN (BF) (Halbwolle)	F: tiefblau L: lebhaft blau	—	unverändert	—
*Duatolschwarz 3 B (C) (Halbwolle)	F: wenig verändert L: farblos	—	F: wenig verändert L: farblos	—
*Halbwollschwarz BB (L)	F: blauer L: rötlichblau	—	unverändert	—
Diazinschwarz (Seide)	F: schmutzig oliv L: oliv, beim Verdünnen schmutzig violett	etwas dunkler	F: schwarz L: rotviolett, beim Verdünnen schmutzig graugrün	etwas dunk
Seidengrau O wasserecht (Seide)	gelbgrün	keine Veränderung	grünlich	keine Veränderu
Seidengrau R (Seide)	gelbgrün	keine Veränderung	grünlich	keine Veränderu
Chromatschwarz 4 B. Mit $K_2Cr_2O_7$ nachbehandelt (Baumwolle)	F: schwarz L: grau, beim Verdünnen rötlich	F: schwarz	F: schwarz L: schwach gelblich	F: schwa
Chromatschwarz 6 B. Mit $K_2Cr_2O_7$ nachbehandelt (Baumwolle)	F: schwarz L: schwach grau, beim Verdünnen rötlich	F: schwarz	F: schwarz L: schwach gelb, beim Verdünnen rötlich	F: schwa
Chromatschwarz T. Mit $K_2Cr_2O_7$ nachbehandelt (Baumwolle)	F: schwarz L: schwach grau, beim Verdünnen rötlich	F: schwarz	F: schwarz L: gelblich	F: schwa
Diamineralschwarz B. Mit $K_2Cr_2O_7$ und $CuSO_4$ nachbehandelt (Baumwolle)	blauviolett	bläulich	blau	schwach bläulich
Immedialschwarz V extra (C). Nachbehandelt mit $K_2Cr_2O_7$ u. $CuSO_4$ (Baumwolle)	blaugrau	etwas bläulich	keine Veränderung	keine Veränderu
*Naphtomelan SB (B). (Gedruckt mit essigs. Chrom) (Baumwolle)	unverändert	—	unverändert	—

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
gelb mit rotem Rand	—	F: allmählich dunkelviolett L: violett	—	hell olivbraun, allmählich farblos
bordeauxrot	blau	blau	—	keine Veränderung
tiefbordeaux	blau	rotstichigblau	—	keine Veränderung
rotbraun	blau	blau	—	keine Veränderung
braunrot	blau	blau	—	keine Veränderung
F: tiefpurpurbraun L: tiefpurpurbraun	—	—	wenig verändert	beim Erwärmen wird die Wolle entfärbt, die Baumwolle hellviolett
F: rötlichorange L: „	—	—	F: blau L: „	beim Kochen entfärbt
F: stumpfrötlichpurpur L: stumpf rötlich purpur	—	—	unverändert	beim Erwärmen hellgraulichblau
F: blauschwarz, beim Verdünnen dunkelgrün L: rotviolett, beim Verdünnen graugrün	unverändert	unverändert	—	F: nach längerer Zeit etwas blasser
gelbgrün	geringe Veränderung	etwas röter	—	farblos
gelbgrün	geringe Veränderung	etwas röter	—	farblos
F: schwarz L: schwach braungelb	F: blauschwarz	F: schwarz	—	F: schwarz
F: schwarzbraun L: braun	F: schwarz	F: schwarz	—	F: schwarz
F: schwarz L: gelblich	F: schwarz	F: schwarz	—	F: unverändert
rotbraun	hellblau	schwach blau	—	entfärbt
L: braun L: bordeauxrot	keine Veränderung	schwach blau	—	entfärbt
F: grünlichgrau L: grau	—	—	unverändert	beim Erwärmen hellbraun

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10 % HC
Pyrolschwarz X konz (L). (Nachbehandelt. mit $K_2Cr_2O_7$ u. Alaun) (Baumwolle)	—	—	F: blauschwarz	—
Pyrolschwarz RO (L). (Nachbehandelt mit $K_2Cr_2O_7$ und Alaun) (Baumwolle)	—	—	F: blauschwarz	—
Pyrolblauschwarz (L). (Nachbehandelt mit $K_2Cr_2O_7$ und Alaun) (Baumwolle)	—	—	F: tiefschwarz	—
Algolgrau 2 B Teig (By) (Baumwolle). Küpenfarbstoff	F: braun L: braun	—	F: wenig verändert L: farblos	—
Benzoechtgrau (Baumwolle)	F: grünlichgrau L: beim Verdünnen schmutzig purpur	—	F: dunkler	—
Benzograu S extra (Baumwolle)	F: dunkelviolett L: grünblau	grün	F: blauer L: farblos	—
Benzoschwarz S extra (Baumwolle)	F: dunkelviolett L: violett	grüner	F: dunkelviolett L: farblos	—
*Calcuttaschwarz 3 B (R) (Baumwolle) (Diazotiert u. entwickelt)	F: wenig verändert L: blauschwarz	—	F: wenig verändert L: farblos	—
*Calcuttaschwarz 3 G (R) (Baumwolle) (Diazotiert u. entwickelt)	F: tiefblau L: ,,	—	unverändert	—
Chromanilschwarz F (Baumwolle)	blau	keine Veränderung	L: bräunlichgelb	unveränder
Chromanilschwarz BF (Baumwolle)	blauschwarz	keine Veränderung	Lösung gelb	keine Veränderu
Chromanilschwarz RF (Baumwolle)	blauschwarz	keine Veränderung	L: grünlichgelb	keine Veränderu
Chromatschwarz 4 B (Direkte Färbung) (Baumwolle)	F: schwarz, beim Verdünnen rotbraun L: violett, beim Verdünnen rot	F: dunkelbraun	F dunkelbraun L: rot	F: dunkelbraun
Chromatschwarz 6 B (Direkte Färbung) (Baumwolle)	F: blauschwarz, beim Verdünnen braun L: blauviolett, beim Verdünnen rot	F: dunkelbraun	F: dunkelbraun L: rötlich	F: dunkelbraun
Chromatschwarz T (Direkte Färbung) (Baumwolle)	F: schwarz, beim Verdünnen braun L: violett, beim Verdünnen rot	F: dunkelbraun	F: dunkelbraun L: rot	F: dunkelbraun
Cubaschwarz R (PS)	blau	keine Veränderung	etwas blau	keine Veränderu
Diaminblauschwarz. (Mit Resorcin entwickelt (Baumwolle)	F: dunkler	keine Veränderung	F: keine Veränderung	—
*Diaminechtgrau RN (C)	F: violett L: farblos	—	F: grün L: hellgrün	—
*Diaminechtschwarz F (C) (Baumwolle)	F: wenig verändert L: lebhaft bläulichgrün	—	unverändert	—

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
F: bräunlich-schwarz	—	—		oliv
F: bräunlich-schwarz	—	—	—	F: braungelb
F: bräunlich-schwarz	—	—	—	F: dunkeloliv
F: hellbraun L: farblos	—	—	F: wenig verändert. L: farblos	F: beim Kochen grüner L: farblos
hellbraun	L: purpur	L: hellbraun	—	entfärbt
gelbrot	F: röter	F: rotviolett L: farblos	—	entfärbt
gelbrot	F: rotviolett L: rosa	F: rotviolett L: schwach rot	—	entfärbt
F: wenig verändert L: hellstumpfpurpur	—	—	F: unverändert L: farblos	beim Erwärmen schokoladebraun
F: dunkelrötlichbraun L: rötlichbraun	—	—	unverändert	unverändert
L: graublau mit violettem Stich	geringe Veränderung	färbt ganz schwach ab	—	gelblich
L: rotbraun	färbt schwach ab	färbt ganz schwach ab	—	bräunlichgelb
L: rotbraun	färbt ganz schwach ab	färbt etwas rötlich ab	—	gelblichgrün
F: braungelb L: ,,	F: schwarz L: schwach violett	F: schwarz L: rot		F: unverändert
F: braun L: gelbbraun	F: schwarz L: rotviolett	F: dunkelbraun L: karmoisin	—	F: unverändert
F: gelbbraun L: schwach braungelb	F: schwarz L: rötlichviolett	F: dunkelbraun L: rot	—	F: unverändert
rotbraun	schwach violett	schwach violett	—	entfärbt
—	F: keine Veränderung	F: keine Veränderung	—	entfärbt
F: salmrot L: hellrosa	—	—	F: unverändert L: farblos	F: entfärbt L: farblos
F: mattorangebraun L: dto.	—	—	unverändert	beim Erwärmen violettbraun

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
*Diaminechtschwarz X (C)	F: unverändert L: farblos	—	F: blauer L: violett	—
*Diaminechtschwarz XN extra konz. (C)	F: braun L: braun	—	F: etwas brauner L: braun	—
Diaminjetschwarz OO (Baumwolle)	F: tiefblau L: beim Verdünnen violett	keine Veränderung	F: keine Veränderung L: hellviolett	—
Diamineralschwarz B (Baumwolle)	blauviolett	bläulich	blau	schwach bla
*Diaminnitrazolschwarz BB (C) (Baumwolle; gekuppelt mit p-Nitrodiazobenzol)	F: blau L: dunkelblau	—	F: blauer L: farblos	—
Diaminschwarz BO (Baumwolle)	F: tiefblau L: blau	—	F: röter L: farblos	—
DiaminschwarzBO. (Mit Phenylendiamin entwickelt) (Baumwolle)	F: tiefblau	keine Veränderung	F: keine Veränderung	—
Diaminschwarz RO (Baumwolle)	F: tiefblau L: blau	keine Veränderung	F: röter L: farblos	—
Diamintiefschwarz SS (C) (Baumwolle)	blauschwarz	geringe Veränderung	blauviolett	geringe Veränderun
Dianilschwarz G (Baumwolle)	blau	keine Veränderung	F: bläulich L: rötlich	keine Veränderun
Dianilschwarz R (Baumwolle)	blau	keine Veränderung	F: bläulich L: rötlich	keine Veränderun
Diazobrillantschwarz B. (Mit β-Naphtol entwickelt) (Baumwolle)	F: dunkelblau L: blau	—	F: dunkelgrün	—
Diazoechtschwarz MG (By). (Mit Entwickler H (½ %) und Entwickler A (1 %) entwickelt (Baumwolle)	F: wenig verändert L: braun	—	F: wenig verändert L: farblos	—
Diazoschwarz R (Baumwolle)	blau	keine Veränderung	F: blauer	keine Veränderun
Diphenylblauschwarz (Baumwolle)	blauer	keine Veränderung	violetter	keine Veränderun
Diphenylschwarzbase L	F: unverändert L: hellblau	—	unverändert	—
Direkttiefschwarz E (Baumwolle)	bläulichviolett	keine Veränderung	färbt rötlich ab	keine Veränderun
*Indanthrenschwarz B (B) (Küpenfarbstoff; Baumwolle mit Hydrosulfit und Soda gefärbt; nachgechlort)	F: bräunlichschwarz L: ,,	—	F: unverändert L: farblos	—
Indocarbon SF (C) (Baumwolle gefärbt im Schwefelnatriumbad oder in der Hydrosulfitküpe)	F: schwarz L: blauchwarz	—	F: schwarz L: farblos	—

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
F: Farbe abgelöst L: dunkelrot	—	—	F: blauer L: blau	entfärbt entfärbt
F: heller in der Farbe L: bräunlich	—	—	F: blauer L: bläulich	F: beim Kochen entfärbt L: farblos
dunkelgraue bis schwarze Lösung	F: röter L: blaurot	F: röter L: blaurot	—	entfärbt
hellrotbraun	schwach hellblau	schwach bräunlich	—	zuerst lila, dann entfärbt
F: dunkelrötlichbraun L: rötlichbraun	—	—	F: röter L: farblos	wird beim Kochen röter
violett	F: wenig Veränderung	F: röter L: rosa	—	entfärbt
—	F: keine Veränderung	F: keine Veränderung	—	entfärbt
violett	F: wenig Veränderung	F: rotviolett L: rosa	—	entfärbt
braunrot	dunkler	violett	—	farblos
F: grauschwarz L: rotbraun	keine Veränderung	geringe Veränderung	—	farblos
grauschwarz	keine Veränderung	geringe Veränderung	—	schwach braungelb
purpur	F: keine Veränderung	F: keine Veränderung	—	gelb
F: heller L: dunkelbraun	—	—	F: heller L: schwachrot	F: beim Kochen entfärbt L: farblos
schmutzig rotbraun	geringe Veränderung	etwas violett	—	farblos
grau	violetter	violetter	—	farblos
unverändert	—	—	unverändert	unverändert
braunrot	—	geringe Veränderung	—	bleibt lange unverändert
F: unverändert L: farblos	—	—	F: unverändert L: farblos	beim Kochen unverändert
F: schwarz L: dunkelbraun	—	—	F: schwarz L: farblos	unverändert

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
Kolumbiaschwarz EA extra (Baumwolle)	F: schwarz L: blau	F: etwas dunkler	F: etwas dunkler L: schwach rötl.	F: etwas dunkler
Kolumbiaschwarz FF extra (Baumwolle)	grünschwarz	keine Veränderung	blauschwarz	keine Veränderung
Kolumbiaschwarz R (Baumwolle)	F: tiefrotblau L: beim Verdünnen purpur	wenig Veränderung	wenig Veränderung	—
Kolumbiaschwarz WA extra (Baumwolle)	F: schwarz L: blau; beim Verdünnen schmutzig rot	F: etwas dunkler	F: schwarz L: rötlich	F: etwas dunkler
Neutralgrau G (Baumwolle	schwarzgrün	violett	blau	violett
Nigrisin (Baumwolle)	F: grünoliv L: grünlich	wenig Veränderung	F: bräunlich	—
Oxydiaminschwarz A (Baumwolle)	blau	keine Veränderung	keine Veränderung	keine Veränderung
Oxydiaminschwarz N (Baumwolle)	F: stumpfgrünblau L: beim Verdünnen stumpfviolett	keine Veränderung	F: keine Veränderung L: hellviolett	—
Palatinschwarz 4 B	färbt blau ab	geringe Veränderung	färbt etwas blauviolett ab	geringe Veränderung
Paradiaminschwarz BB (C) (Baumwolle)	F: wenig verändert L: bläulichgrün	—	F: dunkelblau L: farblos	—
Plutoschwarz G (Baumwolle)	braunschwarz	keine Veränderung	violett	keine Veränderung
Polyphenylschwarz B (Baumwolle)	blau	keine Veränderung	blau	keine Veränderung
Sambesischwarz (Baumwolle)	dunkelgrün	bräunlich	braun	bräunlich
Sambesischwarz (entwickelt mit Nerogen) (Baumwolle)	blauviolett	keine Veränderung	bläulich	keine Veränderung
Sambesischwarz D graublau (Baumwolle)	Faser und Lösung grün mit blauem Stich	Faser rötlichviolett	F: schmutzig braungelb L: bläulich	rötlichviolett
Sambesischwarz F graublau (Baumwolle)	blauscł warz	geringe Veränderung	F: geringe Veränderung L: schwach bläulich	geringe Veränderung
Sambesischwarz BR graublau (Baumwolle)	grün mit bläulichem Stich	keine Veränderung	geringe Veränderung	geringe Veränderung
Sambesischwarz V (direkte Färbung) (Baumwolle)	F: schwarz L: stumpfblau, verdünnt hellblau	F: unverändert	F: blauschwarz L: schwach rötlichblau	F: unverändert
Sambesischwarz V (mit m-Phenylendiamin entwickelt) (Baumwolle)	F: schwarz L: oliv, beim Verdünnen Neutralton	F: unverändert F: schwach rötlich	F: schwarz L: schwach rötlich	F: schwarz L: schwach rötlich
Sambesischwarz 2 G (direkte Färbung) (Baumwolle)	F: schwarz L: Neutralton, beim Verdünnen blau	F: schwarz	F: blauschwarz L: schwach grau	F: schwarz

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
F: schwarz L: braun	F: schwarz L: blau	F: schwarz	—	F: rötlichbraun
rot	geringe Veränderung	geringe Veränderung	—	farblos
dunkelbraun	wenig Wirkung	L: blaßrot	—	beinah entfärbt
F: schwarz L: braun	F: schwarz L: blau	F: schwarz L: schwach graublau	—	F: hellbraun
blau	geringe Veränderung	geringe Veränderung	—	farblos
zuerst bräunlich, dann farblos	wenig Wirkung	F: bräunlich L: bräunlich	—	entfärbt
dunkelrot	F: dunkler L: schwach blau	F: dunkler L: schwach blau	—	entfärbt
rotbraun	F: röter L: hellbraun	F: beinah entfärbt L: hellrot	—	entfärbt
braun abfärbend	blau	blau	—	geringe Veränderung
F: unkelbläulichrot L: dunkelbläulichrot	—	—	F: blauschwarz L: farblos	beim Erwärmen hellrötlichblau
braunrot	blauer	blauer	—	farblos
braunrot	blauer	blauer	—	farblos
magenta	schwach violett	schwach blau	—	entfärbt
dunkelrotbraun	keine Veränderung	keine Veränderung	—	entfärbt
blauviolett	färbt schwach graublau ab	färbt graublau ab	—	farblos
blaugrün, nach einiger Zeit rotbraun	färbt bläulich ab	geringe Veränderung	—	farblos
violett mit rötlichem Stich	färbt blau ab	färbt bläulich ab	—	schwach bläulich grün
F: schwarz L: Neutralton	F: schwarz L: stark grünblau	F: schwarz L: schwach grünblau	—	F: wird entfärbt
F: schwarz L: braun	F: schwarz L: schwach blau	F: schwarz	—	F: wird entfärbt
F: schwarz L: stumpfdunkelgrün, beim Verdünnen braun	F: schwarz L: blaugrün	F: schwarz L: schwach blaugrün	—	F: schwachbraungelb L: schwach gelb

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
Sambesischwarz 2 G (mit m-Phenylendiamin entwickelt) (Baumwolle)	F: schwarz L: grünlichschwarz	F: schwarz L: schwach rötlich	F: schwarz L: schwach braun	F: schwarz L: etwas rötlich
*Triazolschwarz B (O) (Baumwolle)	F: grüner L: grünlichblau	—	unverändert	—
*Triazolschwarz AG (O) (Baumwolle)	F: tiefblau L: blau	—	unverändert	—
Violettschwarz (Baumwolle)	F: tiefblau L: blau	wenig Veränderung	F: blauer L: farblos	—
Immedialschwarz V extra (C) (Baumwolle)	blaugrau	fast keine Veränderung (bläulich)	geringe Veränderung (bräunlich)	keine Veränderung
*Immedialbrillantschwarz SBV konz. (C) (Baumwolle)	F: unverändert L: farblos	—	F: unverändert L: farblos	—
*Immedialbrillantschwarz 6 BG konz. (C) (Baumwolle)	unverändert	—	unverändert	—
*Katigenschwarz T 3 B und BFC extra (By) (Halbseide)	F: unverändert L: farblos	—	F: unverändert L: farblos	—
*Katigenschwarzbraun N extra konz. (By) (Halbseide)	keine Änderung	—	keine Änderung	—
*Katigentiefschwarz BG (By)	F: dunkelbraun L: braun	—	F: wenig verändert L: farblos	—
Pyrogengrau B (Baumwolle)	F: schwarz L: schwach graublau	F: schwarz	F: schwarzbraun	F: schwarz
Pyrogenschwarz BD (Baumwolle)	F: unverändert L: schwach graublau	F: unverändert	F: unverändert	F: unverändert
Pyrogenschwarz G (Baumwolle)	F: schwarz L: blau, beim Verdünnen stumpfgraublau	F: schwarz	F: schwarz	F: schwarz
*Pyrolschwarz X konz., Pyrolschwarz RO (L) (Baumwolle)	F: unverändert L: rötlichgrau	—	unverändert	—
Schwefelschwarz 4 B extra (A) (Baumwolle)	F: tiefblauschwarz	F: tiefschwarz	F: tiefschwarz	F: tiefschwarz
*Thiogenschwarz BB flüssig (H) (Baumwolle)	F: wenig verändert L: graulich	—	unverändert	—
*Thiogenschwarz BRR flüssig (H)	F: wenig verändert L: bläulichgrau	—	unverändert	—
Thiogenschwarz M flüssig (H)	F: wenig verändert L: bläulichgrau	—	unverändert	—
*Thionolschwarz HN (Le) (Baumwolle)	F: wenig verändert L: blaßrötlichblau	—	unverändert	—

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2 + HCl$
F: schwarz L: schmutzig braun	F: schwarz L: schwach grünlichblau	F: schwarz	—	F: schwach braungelb L: hellgelb
F: purpur L: hellpurpur	—	—	unverändert	beim Erwärmen entfärbt
F: karmoisin L: hellkarmoisin	—	—	unverändert	beim Erwärmen heller
rotorange	F: wenig Veränderung L: violett	F: wenig Veränderung L: rosa	—	entfärbt
F: bräunlich L: bordeauxrot	keine Veränderung	keine Veränderung	—	entfärbt
F: wenig verändert L: Purpur	—	—	unverändert	beim Erwärmen helloliv
unverändert	—	—	unverändert	beim Erwärmen stumpfbläulichgrün
F: wenig verändert L: grau	—	—	unverändert	unverändert
F: gelber L: farblos	—	—	keine Änderung	keine Änderung
F: rötlichschwarz L: braun	—	—	F: unverändert L: farblos	F: beim Kochen bräunl.-schwarz L: farblos
F: schwarzbraun L: schwach rötlichviolett	F: schwarz	F: schwarz	—	F: schwach gelblichbraun
F: unverändert L: schwach rötlich	F: unverändert	F: unverändert	—	F: gelbbraun
F: schwarz L: stumpfrötlichbraun	F: schwarz	F: schwarz	—	F: hellgelblichbraun
unverändert	—	—	unverändert	beim Erwärmen matt dunkeloliv
F; tiefschwarz L: schwach gelbgrün	F: tiefschwarz	F: tiefschwarz	—	F: gelbbraun
F: purpurschwarz L: stumpfpurpur	—	—	unverändert	unverändert
F: stumpfpurpur L: hellstumpfpurpur	—	—	unverändert	beim Erwärmen oliv
F: purpurschwarz L: farblos	—	—	unverändert	beim Erwärmen bräunlicholiv
F: wenig verändert L: blaßpurpur	—	—	unverändert	beim Erwärmen tiefoliv

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
*Thiophenolschwarz BF extra (I) (Baumwolle)	F: etwas blauer L: stumpfblau	—	unverändert	—
*Thiophenolschwarz G extra (J) (Baumwolle)	F: wenig verändert L: schwärzlichgrau	—	unverändert	—
Thiophenolschwarz T extra (Baumwolle)	F: schwarz L: schwach grau	F: unverändert	F: unverändert	F: unverändert
Thiophenolschwarz 2 B extra (Baumwolle)	F: schwarz L: stumpfblau	F: unverändert	F: unverändert	F: unverändert
Vidalschwarz (Baumwolle)	grünschwarz	keine Veränderung	geringe Veränderung	keine Veränderung
Vidalschwarz S (Baumwolle)	blauschwarz	keine Veränderung	geringe Veränderung	keine Veränderung

Violette

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
Chromviolett (By) (Wolle mit Chrombeize)	F: orangegelb L: gelb	—	F: lebhaft karmoisin L: rosa	—
*Eriochromviolett 3 B (G)(Wolle; m. $K_2Cr_2O_7$ nachbehandelt)	F: rot L: dunkelrot	—	F: braun L: rosa	—
Gallein (Wolle mit Chrombeize)	F: dunkelbraun L: bräunlich	rotviolett	F: dunkelrot L: bernsteingelb	—
*Oxychromviolett R (O) (Wolle; mit $K_2Cr_2O_7$ nachbehandelt)	F: karmoisinrot L: hellkarmoisinrot	—	F: karmoisinrot L: hellkarmoisinrot	—
Äthylviolett (Wolle)	F: orange; beim Verdünnen grün bis violett L: gelb, beim Verdünnen gelb	F: dunkelgrün L: gelb	F: orange L: gelb	—
*Äthylsäureviolett S 4 B (B) (Wolle)	F: hellrot L: rot	—	F: bläulichrot L: rot	—
*Alizarincyanolviolett R (C) (Wolle)	F: dunkelblau L: dunkelblau	—	F: unverändert L: farblos	—
Alkaliviolett (Wolle)	F: lebhaft orange L: gelb	blaugrün	F: lebhaft orange L: gelb	—
*Benzylviolett 4 B (I)	F: orangebraun L: goldgelb	—	F: gelblichbraun dann goldgelb L: schmutziggelb	—
Echtsäureviolett 10 B (Wolle)	F: grün, dann grüngelb L: gelblich	lebhaft blaugrün	F: lebhaft grün, dann bernsteingelb L: gelblich	—
Echtviolett rötlich (Wolle)	F: dunkelschiefergrau L: blau	lebhafter	F: blauer L: hellblau	—
Echtviolett bräunlich (Wolle)	F: dunkelgrün L: dunkelgrün	lebhafter	F: dunkelblaugrün	—
Formylviolett S 4 B (Wolle)	F: rötlichgelb L: gelb	blauer	F: rötlichgelb L: hellgelb	—

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
F: wenig verändert L: stumpfpurpur	—	—	unverändert	beim Erwärmen etwas brauner
F: wenig verändert L: stumpf purpur	—	—	unverändert	unverändert
F: unverändert	F: unverändert	F: unverändert	—	F: gelblichbraun
F: unverändert L: schwach rötlichgrau	F: unverändert	F: unverändert	—	F: gelblichbraun
färbt grau ab	geringe Veränderung	färbt blaugrün ab	—	schmutzig gelbbraun
violett	geringe Veränderung	färbt blaugrün ab	—	schmutzig gelbbraun

Farben

gelb mit rotem Rand	F: heller	F: beim Stehen heller	—	—
F: braun L: farblos	—	—	F: violett L: rosa	F: beim Kochen braun L: violett
gelb	F: keine Veränderung	F: etwas blauer	—	braunrot
F: karmoisinrot L: dunkelkarmoisinrot	—	—	F: karmoisinrot L: karmoisinrot	beim Kochen entfärbt
gelb mit orangem Rand	F: blauer	F: blauer	—	grün
F: orange L: orange	—	—	F: orange L: orange	beim Kochen entfärbt
F: gelb L: gelb	—	—	F: heller L: blau	F: beim Kochen heller L: farblos
gelb	F: farblos	F: farblos	—	blaugrün
F: gelbbraun L: goldgelb	—	—	F: bläulichpurpur L: farblos	beim Erwärmen lebhaft azurblau
grün mit grüngelbem Rand	L: hellblau	—	—	—
orangerot mit blauem Rand	F: wenig Veränderung	F: blau L: schwach violett	—	stumpfrot
rangerot mit blaugrünem Rand	—	F: rotblau	—	stumpfrot
gelb	F: heller	F: fast entfärbt	—	lebhaft grün

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
Formylviolett 6 B (Wolle)	F: gelblichbraun L: gelb	keine Veränderung	F: gelblichgrün L: gelblichgrün	grün
*Guineaviolett 10 B (A) (Wolle)	F: oliv, dann stumpfgelb L: farblos	—	F: grün, dann goldgelb L: hellgelb	—
*Kitonechtviolett 10 B (J) (Wolle)	F: gelblichbraun L: farblos	—	F: gelb L: gelb	—
Krystallviolett (Wolle)	F: orange beim; Verdünnen grün bis violett L: orange; beim Verdünnen grün	dunkelgrün	F: orange L: gelb	—
Methylviolett B (Wolle)	F: orange; Farbe kehrt beim Verdünnen wieder L: gelb	F: blaugrün L: grünblau	F: orange; Farbe kehrt beim Verdünnen wieder L: gelb	—
Methylviolett 6 B (Wolle)	F: orange; beim Verdünnen lebhaft blau L: gelb; beim Verdünnen lebhaft blau	grünblau	F: orange L: gelb	—
Naphtylviolett (Wolle)	F: grün L: wenig Veränderung	röter	F: röter	—
Reginaviolett (Wolle)	F: braun L: schmutzig braun	blauer	F: dunkelgrau L: hellbraun	—
Rotviolett 4 R S und 5 R S (Wolle)	F: stumpfgelb L: gelb	lebhafter	F: beinah entfärbt	—
Säureviolett 2 B (Wolle)	F: stumpfgelb L: gelb	grünlichgelb	F: grünlichgelb	—
Säureviolett 4 B N (Wolle)	F: rötlichgelb L: gelb	lebhafter	F: lebhaft gelb L: gelb	—
*Säureviolett 4 BC (B) (Wolle)	F: karmoisin; dann orangegelb L: gelb	—	F: karmoisin; dann orangegelb L: blaßgelb	—
Viktoriaviolett 4 BS (Wolle)	F: blauviolett L: violett	etwas röter	F: rotviolett L: rosa	—
Violamin R (Wolle)	F: rot L: schmutzig rot	—	F: blauer L: rosa	—
Violamin B (Wolle)	F: lebhaft scharlach L: stumpfrot	—	F: blauviolett	—
Wollviolett S (Wolle)	rot	geringe Veränderung	rot	rot
*Wollviolett SL (K) (Wolle)	F: purpur L: farblos	—	F: karmoisin L: farblos	—
*Chromviolett M für Druck (C) (Baumwolle; fixiert m. essigs. Chrom u. Tannin)	F: dunkler und röter L: violettblau	—	F: rötlichviolett	—
*Krystallviolett 10 B (C) (Baumwolle auf Tanninantimonbeize)	F: goldgelb L: gelb gefärbt	—	F: orangegelb L: hellgelb	—

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
grün	blau	hellgrau	—	rotbraun
F: oliv, dann olivgelb L: gelb	—	—	unverändert	beim Erwärmen bläulichgrün
F: grün L: grün	—	—	F: blau L: hellblau	F: b. Kochen grün L: gelb
gelb mit dunklem Rand	F: heller	F: heller	—	dunkelgrün
gelb mit grünem Rand	F: beinah entfärbt	F: langsam entfärbt	—	blaugrün
gelb	F: viel heller L: farblos	F: viel heller L: farblos	—	blau
dunkelrot	F: keine Änderung	F: grauer	—	keine Veränderung
gelb mit blaugrünem Rand	F: entfärbt	F: entfärbt (schmutzigbr.)	—	viel blauer
lebhaft gelb	F: entfärbt	F: entfärbt	—	wenig Veränderung
gelb mit grünlichblauem Rand	F: entfärbt	F: beinah entfärbt	—	blauer
gelb mit grünlichem Rand	F: entfärbt; Farbe kehrt an der Luft wieder	F: entfärbt	—	pfaugrün
F: braun; dann stumpfgelb L: gelb	—	—	F: blasser L: farblos	beim Erwärmen grünlichblau
orangerot	F: braun	F: braunrot L: beim Erwärmen entfärbt	—	—
stumpfscharlach	L: rosa	F: kirschrot	—	blauer
lebhaft scharlach	F: röter L: rosa	F: rotviolett	—	—
gelb	geringe Veränderung	violetter	—	langsam heller
F: rot; dann gelb L: gelb gefärbt	—	—	F: stumpf purpur L: farblos	beim Erwärmen hellgrün
F: hell nußbraun L: farblos	—	—	unverändert	beim Erwärmen entfärbt
F: bläulichgrün L: oliv	—	—	unverändert	beim Erwärmen lebhaft grün

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
Azomauve (Baumwolle)	F: grünblau L: grünblau	heller	F: blau L: blau	—
Azoviolett (Baumwolle)	F: grünblau L: blau	blau	F: blau L: farblos	—
*Benzoechtheliotrop 2 RL (By) (Baumwolle)	F: blaßblau L: farblos	—	F: grau L: gelb	—
*Benzoechtviolett NC (By) (Baumwolle)	F: blau L: blau	—	F: blauer L: farblos	—
*Brillantbenzoviolett B (By) (Baumwolle)	F: hellbläulichgrün L: farblos	—	F: hellbläulich-grün L: farblos	—
*Brillantbenzoviolett 2 R (By) (Baumwolle)	F: hellblau L: farblos	—	F: hellblau L: farblos	—
*Cibaheliotrop B (I) (Baumwolle)	F: dunkelbraun L: dunkelbraun	—	F: unverändert L: farblos	
*Cibaviolett B (I) (Baumwolle)	F: bläulichgrün L: hellblau	—	F: entfärbt L: farblos	—
*Cibaviolett R (I) (Baumwolle)	F: bläulichgrün L: hellgrün	—	F: bläulichrot L: farblos	
*Diaminechtviolett FFB (C) (Baumwolle)	F: bläulichgrün L: farblos	—	F: blau L: farblos	—
*Diaminechtviolett PFR (C) (Baumwolle)	F: grünlichblau L: grünlichblau	—	F: blau L: farblos	—
Diaminviolett N (Baumwolle)	F: grünblau L: schwach grünblau	etwas blauer	F: blauer L: farblos	—
*Direktviolett N (BF) (Baumwolle)	F: tiefblau L: farblos	—	F: rötlichblau L: farblos	—
Heliotrop 2 B (Baumwolle)	F: violett L: violett	wenig veränd.	F: blauer L: farblos	—
*Indanthrenviolett RR extra Teig (B) (Baumwolle;) Hydrosulfit-Alkali-Küpe)	F: olivengrün L: grün	—	F: wenig verändert L: schwach gelb	—
Indanthrenviolett R extra Teig (B) (Baumwolle)	F: wenig verändert L: farblos	—	F: unverändert L: farblos	—
Kongokorinth B (Baumwolle)	F: tiefblau L: blau	violett	F: rötlichblau L: farblos	—
Kongokorinth G (Baumwolle)	F: tiefblau L: blau	blau	F: blau L: farblos	—
Oxaminviolett (Baumwolle)	dunbkelblau	geringe Veränderung	dunkler	keine Ver-änderung
*Rosanthrenviolett 5 R (I) (Baumwolle; diazotiert und mit ß-Naphtol gekuppelt)	F: blau L: farblos	—	F: bläulichpurpur L: farblos	—

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ — HCl
—	F: röter	F: röter	—	entfärbt
rot	F: karmoisin	F: karmoisin L: farblos	—	entfärbt
F: violett L: farblos	—	—	F: violett L: farblos	F: beim Kochen entfärbt L: farblos
F: braun L: rötlichbraun	—	—	F: karmoisin L: farblos	beim Kochen etwas blauer
entfärbt	—	—	unverändert	beim Erwärmen entfärbt
entfärbt	—	—	unverändert	unverändert
F: dunkler L: farblos	—	—	F: unverändert L: farblos	entfärbt
F: röter L: farblos	—	—	F: blauer L: farblos	F: beim Erwärmen entfärbt L: farblos
F: keine Änderung L: farblos	—	—	F: unverändert L: farblos	F: beim Kochen schmutzig grün; nicht ganz entfärbt L: farblos
F: orange L: hellorange	—	—	F: bläulichviolett L: farblos	F: beim Kochen blau L: farblos
F: lachsrot L: lachsrot	—	—	F: lebhaft violett L: farblos	F: beim Kochen blaßrot L: farblos
braun	F: röter	F: röter L: farblos	—	entfärbt
F: hellrötlichbraun L: farblos	—	—	F: röter L: farblos	rötlichblau
rotorange	F: wenig verändert	F: karmoisin L: farblos	—	entfärbt
F: röter L: farblos	—	—	F: röter L: farblos	F: beim Kochen röter L: farblos
F: unverändert L: farblos	—	—	F: röter L: farblos	F: beim Kochen rot L: farblos
braun	F: viel röter L: rosa	F: viel röter L: farblos	—	entfärbt
braun	F: lebhafter L: rosa	F: röter L: farblos	—	entfärbt
schmutzig violett	röter	röter	—	schwach violett
F: purpur L: farblos	—	—	F: röter L: farblos	wenig verändert

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
*Triazolviolett BN (O) (Baumwolle)	F: dunkler L: farblos	—	F: dunkelblau L: farblos	—
Triazolviolett R (O) (Baumwolle)	F: tiefblau L: beim Verdünnen bläulichrosa	—	F: tiefblau	—
Trisulfonviolett B (Baumwolle)	dunkelblau	geringe Veränderung	violetter	keine Veränderung
Tronaviolett B (By) (Baumwolle)	F: dunkelfleischfarben	unverändert	F: bläulichrosa	unverändert
*Violanthren BS in Teig (B) (Baumwolle)	F: wenig verändert L: hellpurpur	—	unverändert	—
*Violanthren CD in Teig (B) (Baumwolle)	F: grau L: farblos		unverändert	—
*Immedialindonviolett B (C)	F: violett L: violett	—	F: violett L: farblos	—
*Immedial Prune S (C) (Baumwolle)	F: dunkler L: graulichpurpur	—	F: etwas röter L: farblos	—
*Kryogenviolett 3 R (B) (Baumwolle)	F: rötlichbraun L: braun	—	F: etwas heller L: farblos	—
Schwefelkorinth B (A) (Baumwolle)	F: schwarz	F: schwarz	F: schwarz L: blaugrün	F: schwarz
*Thiogenheliotrop O (H) (Baumwolle)	F: dunkler u. stumpfer L: stumpfpurpur	—	unverändert	—

Blaue

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
Alizarinblau S (Wolle; mit Chrombeize)	F: grüner L: tiefgrünblau	unverändert	F: röter L: hellrot	—
AlizarincyaninR (Wolle; mit Chrombeize)	F: tiefrotblau L: tiefblau; beim Verdünnen violett	dunkler	F: röter L: hellblau	—
Alizarinindigoblau (Wolle; m. Chrombeize)	F: dunkler L: dunkelrotblau	—	F: etwas dunkler L: rosa	—
*Anthracenblauschwarz C (C) (Wolle; nachchromiert)	F: heller und röter L: farblos	—	F: röter L: farblos	—
*Anthracenchromblau FD (C) (Wolle; chromgebeizt)	F: wenig verändert L: hellblau	—	F: dunkler und stumpfer L: bläulichgrau	—
*Anthracenchromblau FR (C) (Wolle; mit $K_2Cr_2O_7$ nachbehandelt)	F: bläulichpurpur L: farblos	—	F: röter L: farblos	—
*Anthracensäureblau ER (C) (Mit Chrom gebeizt)	F: hellblau L: grün		F: heller L: blaßgelb	—

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
F: rot	—	—	F: dunkelviolett L: violett	F: beim Kochen violett L: farblos
F: schmutzigrot	F: etwas rotstichiger	F: etwas dunkler	—	F: blau
rötlichbraun	violett	violett	—	schwach violett
F: rosa; beim Verdünnen entfärbt L: beim Verdünnen rosa	F: lila	F: blaurosa	—	entfärbt
F: rötlichgrau L: farblos	—	—	unverändert	beim Erwärmen rötlichbraun
F: blasser L: farblos	—	—	unverändert	beim Erwärmen röter
F: abgezogen L: rötlichviolett	—	—	F: unverändert L: farblos	beim Kochen entfärbt
F: orangebraun L: braun	—	—	F: rötlichbraun L: farblos	beim Erwärmen heller
F: hellbraun L: hellbraun	—	—	F: unverändert L: farblos	F: beim Kochen heller L: farblos
F: dunkelbraun L: blaugrün	F: dunkelviolett	F: schwarzviolett	—	F: helloliv
F: hellrötlichbraun L: hellbraun	—	—	unverändert	unverändert
Farben				
gelb mit violettem Rand	F: wenig Wirkung	F: blaugrün L: farblos	—	dunkelstumpfviolett
schmutzig grün	—	F: grüner	—	röter
schmutzig gelb mit violettem Rand	F: grüner	F: grüner L: farblos	—	—
F: hellbraun L: farblos	—	—	unverändert	beim Erwärmen fast entfärbt
F: orangebraun L: hellorange	—	—	unverändert	beim Erwärmen entfärbt
F: purpur L: farblos	—	—	unverändert	beim Erwärmen heller und grüner
F: bräunlichgelb L: gelb	—	—	F: heller L: blau	F: beim Kochen viel heller L: blau

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10 % HCl
*Anthracensäureblau 2 G (C) (Wolle; mit $K_2Cr_2O_7$ und Weinstein gebeizt)	F: purpur, dann bläulichkarmoisin L: farblos	—	F: rötlichviolett, dann purpur L: farblos	—
*Anthracensäureblau 2 R (C) (Wolle; mit $K_2Cr_2O_7$ und Weinstein gebeizt)	F: dunkler und röter L: farblos	—	F: violett L: purpur	—
Brillant-Alizarinblau (Wolle mit Chrombeize)	F: grüngelb; beim Verdünnen violett bis blau L: grün		F: lebhaft grün; beim Verdünnen violett	
*Brillant-Alizarinblau 3 R, Pulver (By) (Wolle; gebeizt mit $K_2Cr_2O_7$ u. Weinstein)	F: stumpfbläulichgrün L: farblos	—	F: dunkelschieferfarbig L: farblos	—
Brillant-Alizarincyanin 3 G (By) (Wolle; chromgebeizt)	F: dunkler beim Verdünnen rötlich L: lila	—	F: schwarz; beim Verdünnen Farbe zurück L: schwach gelb; beim Verdünnen lila	—
Cölestinblau B (Wolle mit Chrombeize)	F: beinah entfärbt L: lebhaft blau	röter	F: rotviolett L: rotviolett	
Chromblau (Wolle mit Chrombeize)	F: karmoisin L: schmutzig marron	—	F: karmoisin L: rosa	
Chromblau R(L) (Wolle; mit $K_2Cr_2O_7$ nachbehandelt)	F: rötlichbraun	—	F: rötlichbraun	—
*Chromechtcyanin B (I) (Wolle; mit $K_2Cr_2O_7$)	F: dunkler u. stumpfer L: farblos	—	F: etwas stumpfer L: farblos	
*Chromechtcyanin G (I) (Wolle; mit $K_2Cr_2O_7$)	F: bläulichgrün L: farblos	—	unverändert	
*Cyananthrol BGA (B) (Wolle; mit $K_2Cr_2O_7$)	F: röter L: farblos	—	F: dunkelkarmoisin L: farblos	
*Cyananthrol RB (B) (Wolle; mit $K_2Cr_2O_7$)	F: purpurviolett L: farblos	—	F: purpurviolett L: farblos	
*Eriochromblau BR (G) (Wolle; mit $K_2Cr_2O_7$)	F: unverändert L: farblos	—	F: blauer L: hellgelb	
Gallocyanin (Wolle mit Chrombeize)	F: blauer L: tiefblau; beim Verdünnen rosa	F: wenig Wirkung L: schwach violett	F: violett	
*Oxaminchromblau B (O) (Wolle; mit $K_2Cr_2O_7$)	F: kastanienbraun L: kastanienbraun	—	F: purpur L: purpur	
*Oxaminchromblau RR (O) (Wolle; m. $K_2Cr_2O_7$)	F: karmoisin L: karmoisin	—	F: rötlichbraun L: karmoisin	—

HNO_3 (s = 1,40)	(NH_3 s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
F: orangebraun L: gelb	—	—	unverändert	beim Erwärmen entfärbt
F: orangebraun L: farblos	—		unverändert	beim Erwärmen entfärbt
gelb	F: grünblau	F: grünblau L: farblos	—	entfärbt
F: olivgrün; dann goldgelb L: farblos	—	—	unverändert	beim Erwärmen stumpfgelb
F: dunkelgrün	F: dunkler	F: blauer	—	F: dunkelblau
gelb	F: wenig Wirkung	F: entfärbt	—	entfärbt
grüngelb	—	—		etwas grüner
F: braun	—	F: violett	—	—
F: gelblichbraun L: stumpfgelb	—	—	unverändert	unverändert
F: stumpfgelb L: hellgelb	—	—	F: röter L: farblos	beim Erwärmen hellblau
F: dunkelorange-gelb L: farblos	—	—	F: etwas grüner L: farblos	F: beim Erwärmen heller und röter L: purpurfarbig
F: purpurviolett, dann braun und orange L: farblos	—	—	unverändert	etwas röter
F: braun L: dunkelgelb	—	—	F: heller L: violett	F: beim Kochen grünlichblau L: lichtgelb
rotbraun	—	F: schmutzig purpur	—	—
F: rot L: rot	—	—	F: purpur L: purpur	F: beim Kochen himmelblau L: farblos
F: dunkelkarmoisin L: karmoisin	—	—	F: hellkarmoisin L: karmoisin	beim Kochen entfärbt

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
*Palatinchromblau BB (B)(Wolle;m.$K_2Cr_2O_7$)	F: schwarz L: farblos	—	F: rötlichschwarz L: farblos	—
*Palatinchromblau 3 B (B)(Wolle gebeizt mit $K_2Cr_2O_7$)	F: viel dunkler L: grünlichblau	—	F: röter L: blaßbraun	—
Säurealizarindunkelblau SN (Wolle; mit Fluorchrom nachbehandelt)	F: dunkelbraunviolett; beim Verdünnen hellrötlichbraun L: hellgrauviolett; beim Verdünnen hellrötlichbraun	F: unverändert	F: bräunlich L: hellrot	F: unverändert
Alizarinastrol B (By) (Wolle)	F: dunkler, grünstichiger; dann graugrün L: schwach rosa	—	F: lila L: bläulichrosa	F: helllila
*Alizarincyanol B (C) (Wolle)	F: rot L: purpurrot	—	F: hellrot L: hellrot	—
*Alizarincyanol EF (C) (Wolle)	F: oliv L: oliv	—	F: gelb L: gelb	—
*Alizarindirektblau EB (H)	F: unverändert L: farblos	—	F: olivgrün L: grünlichgelb	—
Alizarin-Irisol R (Wolle)	dunkelgrünlichblau	—	etwas dunkler	—
Alizarin-Saphirol B (Wolle)	gelbbraun	keine Veränderung	braungelb	unverändert
Alkaliblau 4 B (Wolle)	F: lebhaft rot L: braunrot	unverändert	F: röter L: hellgrün	—
*Anthracyanin3GL (By)	F: wenig verändert L: gelb	—	F: gelb L: gelb	—
Azosäureblau 3 B konz. (H) (Wolle)	F: violett L: violett	F: wird langsam rot	F: violett, dann karmin L: rosa	F: wird langsam rot
Baslerblau (Wolle)	F: olivgrün L: gelb	—	F: röter, beim Verdünnen blau L: rotviolett	—
*Brillant-Anthrazurol G (B) (Wolle)	F: lachsfarbig L: schwach gelb	—	F: lachsfarbig L: schwach gelb	—
Brillant-Anthrazurol(B) (Wolle)	F: schwarz; dann braun	—	F: schwarz; dann braun L: gelb	F: rotviolett
*Brillantsäureblau FF (By)	F: gelb L: gelb	—	F: gelb L: gelb	—
Brillantsulfonazurin R (B) (Wolle)	F: blaurot L: rot	unverändert	F: blaurot	F: dunkelblaugrau

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
F: gelblichbraun L: trüb gelb	—	—	unverändert	beim Erwärmen tritt Reduktion ein
F: bräunlichgelb L: gelb	—	—	F: wenig verändert L: farblos	F: heller L: blau
F: bräunlich L: braunviolett	F: blauer	F: blaugrau L: hellbräunlich	—	F: wenig verändert
F: helllila; dann gelbbraun; zuletzt gelb	L: hellblau	—	—	—
F: braun L: salmrot	—	—	F: blau L: bläulich	F: beim Kochen gelb L: gelblich unverändert
F: gelb L: gelblich	—	—	F: grün L: grün	
F: gelb L: gelb	—	—	F: dunkler L: blau	F: beim Kochen grünlichblau L: braun
entfärbt	—	—	F: hellblau L: beim Erwärmen blaue Lösung	beim Erwärmen entfärbt
grün	färbt schwach ab	färbt schwach ab	—	geringe Veränderung
grün mit dunklem Rand	F: entfärbt L: hellblau	F: purpurbraun	—	—
F: gelb L: gelb	—	—	F: wenig verändert L: blau	beim Kochen grüner
F: gelblichbraun L: hellbraun	F: grauviolett	F: rotbraun	—	F: wird langsam violettstichiger
blaurot	F: keine Veränderung L: hellblau	F: dunkler	—	lebhafter
F: oliv L: farblos	—	—	F: wenig verändert L: hellblau	F: beim Kochen gelb L: gelb
F: dunkelgrün L: blau	F: reinblau L: blau	F: dunkler L: blau	—	—
F: gelb L: gelb	—	—	F: blau L: hellblau	F: beim Kochen gelb L: gelb
F: zitronengelb	F: etwas dunkler	F: etwas dunkler	—	F: etwas dunkler

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
Chromazonblau (Wolle)	geringe Veränderung	geringe Veränderung	rot	geringe Veränderung
Cyanin B (Wolle)	F: grün; dann schmutzig gelb	lebhaft grünblau	F: lebhaft grünblau; dann gelb	—
Cyanol AB (Wolle)	Farbe wird zerstört	—	F: grün L: farblos	—
Cyanol extra (Wolle)	grün; dann heller, zuletzt gelb	keine Veränderung	grün, dann gelb	grün
Delphinblau B (Wolle)	rotviolett	keine Veränderung	rot	keine Veränderung
Domingoblau R extra (L) (Wolle)	F: zunächst dunkelblau; dann ziegelrot	—	F: dunkelblau, ziegelrot; beim Verdünnen blaugrün	F: blaugrün
Echtsäureblau B (Wolle)	F: hellbraun; beim Verdünnen blau L: hellbraun; beim Verdünnen hellblau	wenig Veränderung	F: gelb; beim Verdünnen blau	—
Eriocyanin (Wolle)	geringe Veränderung	keine Veränderung	gelbgrün	geringe Veränderung
Erioglaucin (Wolle)	geringe Veränderung	geringe Veränderung	gelb	geringe Veränderung
Höchster Neublau (H) (Wolle)	F: gelbbraun L: rötlich	unverändert	F: grün; beim Verdünnen ursprüngliche Farbe L: beim Verdünnen blau	unverändert
Janusdunkelblau B u. R (Wolle)	gelbgrün	schwach violett	grünstichigblau	keine Veränderung
Indaminblau B (Wolle)	F: viel dunkler L: lebhaft blau	dunkler	F: dunkler L: lebhaft blau	—
Indazin (Wolle)	F: schmutzig dunkelgrün	F: wenig Veränderung L: schwach rotblau	F: dunkler L: blau	—
Indigo (Küpenblau) (Wolle)	F: olivgrün; nach Wasserzusatz heller blau L: erst gelb, dann oliv und grün, zuletzt tiefblau	keine Wirkung	F: keine Wirkung	—
Indigoextrakt (Wolle)	F: olivgrau, beim Verdünnen blau L: grau	keine Veränderung	F: stumpfer L: hellblau	—
Indocyanin B (Wolle)	F: grün L: grün	F: unverändert	F: bräunlichrot L: rot	F: schwach violett
Indocyanin BF (A) (Wolle)	F: dunkelgrün	F: langsam etwas rotstichiger	F: rotbraun	F: langsam etwas rotstichiger

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
braun	geringe Veränderung	violetter	—	schwächer
gelb mit grünem Rand	F: lebhafter L: schwach blau	F: olivgrün	—	—
F: entfärbt	—	F: grün L: beim Erwärmen hellgrün	—	F: beim Erwärmen hellgelb
gelb	dunkler, blau abfärbend	schmutzig grün		dunkelgrün
braun	violetter	violetter	—	etwas schwächer
F: ziegelrot; dann moosgrün	F: hellgraublau	F: mauve	—	—
gelbgrün	F: wenig Veränderung	F: hellblaugrün L: farblos	—	grün
rotgelb	lebhafter	geringe Veränderung	—	geringe Veränderung
rotgelb	färbt blau ab	Stich ins Grüne	—	grüner
F: dunkelgrünblau; beim Verdünnen stumpfgrüngelb L: grünblau	F: entfärbt	F: langsam entfärbt	—	unverändert
dunkelgrün	keine Veränderung	keine Veränderung	—	hellrotbraun
stumpfgrün	—	F: purpur	—	—
marron mit grünlichem Rand	—	F: röter	—	—
gelb mit grünem Rand	F: keine Wirkung	F: keine Wirkung	—	F: beim Erwärmen heller L: grüngelb
gelb mit grünem Rand	F: grün L: hellgelb	F: gelb L: gelb	—	langsam entfärbt
F: braun L: stumpfrotbraun	F: wenig verändert	F: dunkelbraun	—	F: wenig verändert
F: violettschwarz; dann dunkelrotbraun	—	L: blau; dann violettschwarz	—	—

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10 % HCl
Indocyanin 2 R (A) (Wolle)	F: dunkelgrün	F: wird langsam etwas rotstichiger	F: rotbraun	F: wird langsam etwas rotstichiger
Indoinblau (Wolle)	F: dunkelolivgrün, beim Verdünnen blauviolett L: olivgrün	—	F: blaugrün L: schieferfarbig	—
Indulin NN, wasserlöslich (Wolle)	F: lebhafter und röter L: blau; beim Verdünnen violett	wenig Veränderung	F: lebhafter L: hellblau	—
Lanacylblau BB (Wolle)	grün	geringe Veränderung	violettrot	keine Veränderung
Lanacylmarineblau (Wolle)	F: dunkelgrün L: dunkelgrün	keine Veränderung	F: rötlicher L: rötlich	F: rötlicher L: farblos
Marineblau BW (Wolle)	F: schwarz; beim Verdünnen rotbraun L: farblos; beim Verdünnen rotbraun	F: wenig verändert	F: rotbraun; beim Verdünnen kehrt die Farbe wieder L: rötlichbraun	F: unverändert
Marineblau HH (Wolle)	F: wenig verändert L: farblos; beim Verdünnen rötlich	F: unverändert	F: dunkelbraun; beim Verdünnen kehrt die Farbe wieder L: schwach rötlich	F: unverändert
Metaphenylenblau B (Wolle)	F: schmutzig grau	—	L: blau	—
Methylenblau 4 B (Wolle)	F: olivgrün L: grün	F: wenig Veränderung L: hellblau	F: heller L: blau	—
Nachtblau (Wolle)	F: rot L: rot	F: grün L: gelb	F: lebhaft rot L: rot	—
Naphtazinblau (Wolle)	F: grünblau L: blaugrün; beim Verdünnen rotblau	wenig Veränderung	L: blau	—
Naphtylblau (Wolle)	F: grün L: wenig Veränderung	wenig Veränderung	F: wenig Veränderung	—
Neupatentblau (Wolle)	grüngelb	geringe Veränderung	farblos	grünlicher
Neutralblau (Wolle)	F: orange L: gelb	lebhaft grün	F: lebhaft orange L: gelb	—
Nigrosin, wasserlöslich (Wolle)	F: dunkelviolett L: blau	—	F: dunkler L: rötlichblau	—
Nilblau (Wolle)	F: rot L: braun	F: grüner L: hellgelb	F: grüngelb L: grüngelb	—
Orthocyanin B (A) (Wolle)	F: dunkler	—	F: rotviolett	F: wird langsam blauviolett

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
F: violettschwarz; dann dunkelbraun	—	F: blau-, dann violettschwarz	—	—
lebhaft grüngelb	—	F: beim Stehen violett L: rosa	—	grüner
dunkelviolett	F: wenig Veränderung L: farblos	F: rotviolett L: farblos	—	wenig Veränderung
braungelb	geringe Veränderung	rot	—	langsam schwächer
dunkelgelb	F: blau L: blau	F: dunkelrotbraun L: rötlich	—	entfärbt
F: dunkelrotbraun; beim Verdünnen schwarz L: braun	F: schwarz	F: schwarz	—	F: blauschwarz
F: braun L: schwach rötlichbraun	F: schwarz	F: schwarz	—	F: wenig verändert
stumpfgrün	—	F: stumpfer	—	—
grün	F: wenig Veränderung	F: stumpfblauviolett	—	entfärbt
rot mit grünem Rand	F: grau	F: rötlichbraun	—	grüner
dunkelviolett	F: wenig Veränderung	F: dunkler	—	stumpfer
braunrot	F: stumpfer	F: stumpfer	—	keine Wirkung
grün; sofort gelb	geringe Veränderung	färbt schwach ab	—	geringe Veränderung
grün mit gelbem Rand	F: lavendel	F: viel heller	—	grün
—	F: marron	F: schmutzig marron	—	—
braungelb mit grünem Rand	F: dunkelviolett	F: tiefkarmoisin	—	—
F: rötlichbraun, dann braun	F: violettstichiger L: violett	F: violett	—	F: blaustichiger

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
Orthocyanin 6 G (A) (Wolle)	F: rotviolett L: karmin	—	F: karmin L: karmin	—
Orthocyanin R (A) (Wolle)	F: dunkler L: violett	F: etwas violettstichiger	F: karmin, etwas blaustichig L: karmin	F: rotviolett
*PalatinchromblauB(B) (Wolle)	F: mattschwarz L: farblos	—	F: rötlich-schwarz L: farblos	—
*Palatinchromblau WB (B) (Wolle)	F: wenig verändert L: rötlichblau	—	unverändert	—
Paraphenylenblau (Wolle)	F: dunkler L: blau	—	F: dunkler L: blau	—
Patentblau superfein (Wolle)	F: grüner; dann dunkelgelb	lebhaft smaragdgrün	F: lebhaft gelbgrün; dann bernsteingelb L: hellgelb	—
Periblau G (Wolle)	F: braunrot L: rötlich	F: unverändert	F: rot L: rot	F: grau; dann braun
Säurealizarindunkelblau SX (Wolle)	F: dunkelbraun; beim Verdünnen rot L: rötlichviolett; beim Verdünnen rot	F: unverändert	F: rötlichbraun L: rot	F: unverändert
*Säurecyanin BD (A) (Wolle)	F: viel dunkler L: violett	—	F: dunkler L: dunkelblau	—
*Säurecyanin G (A) (Wolle)	F: dunkelblau L: karmoisin	—	F: dunkelgrün L: dunkelgrün	—
*Säuremarineblau BL (K) (Wolle)	F: purpur L: hellpurpur	—	F: karmoisin L: farblos	—
*Säuremarineblau 3 BL (K) (Wolle)	F: bläulichpurpur L: farblos	—	F: braun, mit Stich nach purpur; dann karmoisin L: farblos	—
Sulfocyanin G (Wolle)	F: blaugrün L: hellblau	keine Veränderung	F: grün	—
Sulfocyanin 3 R (Wolle)	F: blaugrün; beim Verdünnen blau L: blau	keine Veränderung	F: dunkelgrün; Farbe kehrt beim Verdünnen wieder	—
Thiokarmin R (Wolle)	F: dunkelgrün L: schmutzig grün; beim Verdünnen blau	—	F: blaugrün L: blaugrün	—

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
F: rotbraun L: bräunlichrosa	—	F: dunkler, etw. violettstichiger L: violett	—	—
F: braun L: gelblich	L: hellviolett	F: rotviolett, dann karmin L: karmin	—	F: etwas violettstichiger
F: gelblichbraun L: gelblichbraun	—	—	keine Änderung	F: beim Erwärmen lebhafter und blauer L: blaßrötlichblau
F: nach einiger Zeit karmoisin L: farblos	—	—	unverändert	wenig verändert
grüngelb	F: violett	F: purpur	—	heller
gelb mit grünem Rand	F: wenig Veränderung L: farblos	F: grüner L: hellblau	—	zuerst lebhaft grün, dann hellgelb
F: gelbbraun L: rötlichbraun	—	F: dunkelgraublau L: violett	—	F: unverändert
F: dunkelbraun L: blauviolett; beim Verdünnen rotviolett	F: blauschwarz L: schwach rötlich	F: blauschwarz L: schwach rötlich	—	F: etwas heller rotbraun
F: dunkelrötlichblau L: hellbraun	—	—	F: dunkler L: violett	F: wird beim Kochen rötlichbraun L: rot
F: stark dunkelbraun L: dunkelbraun	—	—	F: viel dunkler L: violett	F: wird beim Kochen rötlichbraun L: rötlichbraun
F: scharlach L: tiefgelb	—	—	F: grünlichblau L: farblos	beim Erwärmen hellgrün
F: braun; dann goldgelb L: hellgelb	—	—	F: grüner L: grün	beim Erwärmen gelblichgrün
bräunlich	F: keine Wirkung L: hellblau	F: keine Wirkung	—	entfärbt
orange	F: keine Wirkung L: hellviolett	F: keine Wirkung	—	entfärbt
grün mit hellerem Rand	F: etwas dunkler	F: dunkler	—	etwas grüner

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
Toluidinblau (Wolle)	F: dunkelolivgrün L: grünlich	F: keine Wirkung L: hellblau	F: geringe Veränderung L: blau	—
Viktoriablau B (Wolle)	F: rot; Farbe kehrt beim Verdünnen wieder L: rot	F: keine Veränderung L: gelblich	F: rot; Farbe kehrt beim Verdünnen wieder L: rot	—
Viktoriablau 4 R (Wolle)	F: rot; Farbe kehrt beim Verdünnen wieder L: rot	keine Veränderung	F: rot; Farbe kehrt beim Verdünnen wieder L: rot	—
*Viktoriamarineblau L (By) (Wolle)	F: bräunlichrot L: rot	—	F: orange L: orange	—
*Viktoriamarineblau LH (By) (Wolle)	F: braun L: bräunlich	—	F: rot L: rötlich	—
Wasserblau (Wolle)	F: stumpfrot L: rot	keine Veränderung	F: lebhafter L: hellblau	—
Wollblau BB (Wolle)	grün	geringe Veränderung	gelb	geringe Veränderung
Wollblau G extra (Wolle)	F: rötlichbraun; beim Verdünnen hellgrün L: rötlich; beim Verdünnen schwach grünlich	F: unverändert	F: rötlichbraun; beim Verdünnen blaugrün L: rötlichbraun; beim Verdünnen blaugrün	F: grün; b Verdünnen blau
Wollblau R (Wolle)	grün	geringe Veränderung	gelb	geringe Veränderung
*Wollechtblau BL (By) (Wolle)	F: bläulichgrün L: hellgrün	—	unverändert	—
Xylenblau BS (S) (Wolle)	F: grün; langsam entfärbt	F: bläulichgrün	F: gelb; beim Verdünnen Farbe zurück L: beim Verdünnen gelb	F: hellgrün
Xylenblau VS (S) (Wolle)	F: grün; langsam entfärbt	F: schweinfurtergrün	F: gelb; beim Verdünnen Farbe zurück L: beim Verdünnen gelb	F: goldgelb
Brillantdiazinblau B (Seide)	F: oliv	F: unverändert	F: grün L: schwach grün	F: unverändert
Brillantdiazinblau 2 B (Seide)	F: oliv	F: unverändert	F: grün	F: unverändert
Capriblau (Seide)	grün	färbt rot ab	rot	färbt rot ab
Diazinblau B (Seide)	F: oliv L: grün	F: unverändert	F: dunkelgrün; beim Verdünnen blau L: schwach grünlich; beim Verdünnen blau	unverändert

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
olivgrün	—	F: stumpfkarmoisin	—	entfärbt
grüngelb mit rotem Rand	F: schmutzig violett L: farblos	F: dunkelmarron L: farblos	—	dunkler
grüngelb mit rotem Rand	F: geringe Veränderung	F: rötlichgelb	—	—
F: orange L: orange	—	—	F: blau L: blau	F: beim Kochen gelb L: hellgelb
F: grün L: grünlich	—	—	F: blau L: bläulich	F: beim Kochen grün L: gelb
grün	F: entfärbt	F: hellbraunrot	—	wenig Veränderung
braungelb	schwächer	schwächer	—	dunkler m. Grünstich
F: oliv; beim Verdünnen hellgelb L: oliv	F: etwas stumpfer blau	F: braunviolett	—	F: schwach grau L: rötlich
braungelb	geringe Veränderung	geringe Veränderung	—	dunkler mit Grünstich
F: tief dunkelpurpur L: purpur	—	—	F: bläulichkarmoisin L: farblos	wenig verändert
F: goldgelb	F: heller und grünstichiger	F: hellgrünblau	—	F: etwas dunkler
F: orange	—	—	—	F: grünstichiger
F: grün L: schwach grünlich	F: unverändert	F: unverändert	—	F: entfärbt
F: grün L: grün; beim Verdünnen blau	F: unverändert	F: stumpfer blau	—	F: entfärbt
moosgrün	geringe Veränderung	heller	—	geringe Veränderung
F: grün L: gelbstichig grün	unverändert	unverändert	—	F: nach und nach entfärbt

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
Helvetiablau (Seide)	rot	keine Veränderung	grünblau	keine Veränderung
Patentblau (Seide)	grün, dann gelb	grün	gelb	grün, dann hellgel
Patentblau A Seide	grün, dann gelb	geringe Veränderung	grün, dann gelb	grasgrün
Patentblau N Seide	grün, dann braungelb	grün	grün, dann gelb	grün, dann gelb
Patentblau V Seide	grün, dann braungelb	grün	grün, dann gelb	grün, dann gelb
Setopalin (G) Seide	F: gelbbraun	F: grasgrün	F: gelb und zerstört L: gelb	F: hellgelb
Brillantkresylblau 2 B (L) (Baumwolle; tanniert)	F: dunkeloliv	F: graublau	F: rotbraun L: beim Verdünnen rötlich	F: braun
*Chromechtblau FR für Druck(C)(Baumwolle; Tannin und Chromacetat)	F: dunkler und röter L: violettblau	—	F: violett L: farblos	—
Corein AB (Baumwolle; Chrombeize)	bordeauxrot	färbt rötlich ab	rot	färbt rötlicl ab
Diamineralblau R (C) (Baumwolle; nachbehandelt mit $K_2Cr_2O_7$)	F: blau L: blau	keine Veränderung	schwach violett	keine Veränderung
Gallazin (Baumwolle; Chrombeize)	grünlichblau	geringe Veränderung	geringe Veränderung	keine Veränderung
Indolblau R (Baumwolle; Tanninbeize)	dunkelgrün	keine Veränderung	blaugrün	keine Veränderung
Meldolablau (Baumwolle; Tanninbeize)	F: schwarz; Farbe kehrt beim Verdünnen wieder L: schwärzlich; beim Verdünnen blau	—	F: violettgrau L: rötlich	—
Muscarin J (Baumwolle; Tanninbeize)	grün	geringe Veränderung	färbt blau ab	geringe Ver änderung
Neumethylenblau (Baumwolle; Tanninbeize)	moosgrün	geringe Veränderung	grün	geringe Ver änderung
Phenocyanin (Baumwolle; Chrombeize)	blaugrün	geringe Veränderung	schwächer	geringe Ver änderung
Prune pure (Baumwolle; Chrombeize)	blau	rot	blau	rot
Setocyanin (Baumwolle) (Tanninbeize)	braungelb	L: grünlichgelb	orange	L: grünlich gelb
Setoglaucin (Baumwolle) (Tanninbeize)	braungelb	L: grünlichgelb	orange	L: grünlich gelb
*Acetylenhimmelblau (I) (Baumwolle)	F: grün L: blaßgrün	—	unverändert	—
Azoblau (Baumwolle)	F: grünblau L: blau	wenig Veränderung	F: wenig Veränderung	—
Azoschwarzblau (Baumwolle)	blauer	blauer	violetter	geringe Ver änderung

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
blau	farblos	braun	—	färbt ab
gelb	färbt schwach ab	färbt schwach ab	—	blaugrün
grün, sofort gelb	dunkler	dunkler	—	grün, färbt gelb ab
grün, sofort gelb	färbt schwach ab	färbt schwach ab	—	grün, färbt gelb ab
grün, sofort gelb	färbt schwach ab	färbt schwach ab	—	bläulichgrün
F: gelb und zerstört	F: etwas blauer	unverändert	—	F: etwas grüner
F: grün L: grün	F: dunkelblau L: rötlich	F: braunorange	—	F: entfärbt
F: stumpfhellrötlichbraun L: farblos	—	—	F: lebhafter und blauer L: farblos	beim Erwärmen entfärbt
gelbbraun	blauer	blauer	—	schwächer
dunkelrotbraun	keine Veränderung	schwach violett	—	entfärbt
braungelb	geringe Veränderung	schmutzig rotviolett	—	schwächer
gelbgrün	violett	färbt bräunlichgelb ab	—	färbt rötlich ab
F: violett L: violett	F: dunkelrotbraun L: schwach bräunlich	F: dunkelrotbraun L: schwach bräunlich	—	zuerst grün; dann langsam entfärbt
violettrot	färbt schwach ab	grau	—	farblos
dunkelgrün	violett	rot	—	farblos
braungelb	geringe Veränderung	geringe Veränderung	—	lebhafter
graugrün	färbt violett ab	färbt violett ab	—	schwach gelbgrün
braunrot	dunkelgrün	braungelb	—	orange
braunschwarz	heller	geringe Veränderung	—	orange
F: gebleicht L: blaßrot	—	—	F: rötlichblau L: farblos	beim Erwärmen entfärbt
orange	F: rotviolett L: rosa	F: fuchsinrot L: rosa	—	entfärbt
schmutzig braunrot	geringe Veränderung	violettschwarz	—	blauviolett

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
Benzoazurin G (Baumwolle)	F: grünblau L: blau	röter	F: wenig Veränderung	—
Benzoazurin 3 G (Baumwolle)	F: grünblau L: blau	wenig Veränderung	F: dunkler L: farblos	—
Benzoindigoblau (By) Baumwolle)	F: blaugrün	unverändert	F: etwas heller	unveränder
Benzoschwarzblau G (Baumwolle)	F: grün L: schwach blau	keine Veränderung	F: grüner L: farblos	—
Benzoschwarzblau R	F: grünblau L: blau	wenig Veränderung	F: wenig Veränderung	—
*Betaminblau 8 B (O) (Baumwolle direkt)	F: rötlichbraun L: ,,	—	F: unverändert L: farblos	—
Brillantazurin 5 G (Baumwolle)	F: blaugrün L: hellgrün	wenig Veränderung	wenig Veränderung	—
*Brillantechtblau B (By) (Baumwolle)	F: grüner L: farblos	—	F: grünlichgrau L: farblos	—
*Brillantechtblau 2 G (By)	F: grüner L: farblos	—	F: heller und röter F: farblos	—
Chicagoblau B (Baumwolle)	F: grünblau L: grünblau; beim Verdünnen violett	keine Veränderung	keine Veränderung	—
*Chlorazolbrillantblau 10 B (R) (Baumwolle)	F: hell stumpfgrün L: stumpfgrün	—	unverändert	—
*Chlorazolbrillantblau 12 B (R) (Baumwolle)	F: stumpfgrünlichschwarz L: hellgrau	—	F: röter L: farblos	—
*Chlorazolbrillantblau R (R) (Baumwolle)	F: dunkler und grüner L: dunkelazurblau	—	F: wenig verändert L: farblos	—
*Cyananthrene B double (B) (Baumwolle)	F: grünlichblau L: grünlichblau	—	unverändert	—
*Diaminbengalblau G (C) (Baumwolle)	F: violett L: violett	—	F: unverändert L: farblos	—
*Diaminbengalblau R (C)	F: wenig verändert L: violett	—	F: blauer L: farblos	—
Diaminblau (od. Benzoblau) BX, 2 B, 3 B (Baumwolle)	F: grünblau L: blau	röter	F: violett L: farblos	—
Diaminblau 6 G (Baumwolle)	schmutzig olivgrau	wenig Veränderung	wenig Veränderung	—
Diaminblau 3 R (Baumwolle)	F: grünblau L: blau	wenig Veränderung	F: dunkler L: farblos	—
Diamineralblau R (C) (Baumwolle)	F: blaugrün L: blaugrün	etwas blauer	etwas blauer	etwas blaue
Diaminogen (C) (Baumwolle) (Mit β-Naphtol gekuppelt)	violettschwarz	keine Veränderung	blau	keine Veränderung

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
hellbraun	F: rotviolett L: rosa	F: karmoisin L: schwach rosa	—	entfärbt
orange	F: violett L: rosa	F: rotviolett L: rosa	—	entfärbt
F: langsam entfärbt L: bräunlich	F: etwas dunkler L: schwach blau	F: dunkelgraublau	—	F: heller
bräunlichrot	F: keine Veränderung	F: etwas dunkler L: farblos	—	entfärbt
hellbraun	F: violett L: schwach rosa	F: rotviolett L: farblos	—	entfärbt
F: grüner L: grünlichblau	—	—	F: stumpf blaßrot L: farblos	F: beim Kochen wenig unveränd. L: farblos
karmoisin	F: rotviolett L: farblos	F: rotviolett L: farblos	—	entärbft
F: grün; dann stumpfgelb L: farblos	—	—	F: etwas röter L: farblos	beim Erwärmen hellbläulichrot
F: hellrötlichbraun L: hellbraun	—	—	F: etwas röter L: farblos	beim Erwärmen hellbläulichrot
hellrot	F: keine Wirkung	F: wenig Wirkung	—	entfärbt
F: heller und stumpfer L: farblos	—	—	F: heller und röter L: farblos	unverändert
F: dunkler und stumpfer L: hellblau	—	—	F: stumpfrötlichblau L: farblos	unverändert
F: stumpf schieferblau L: hell stumpfblau	—	—	F: purpur L: farblos	unverändert
unverändert	—	—	unverändert	beim Erwärmen schwarz
F: rötlichbraun L: braun	—	—	F: violett L: violett	beim Kochen entfärbt
F: karmoisin L: karmoisin	—	—	F: violett L: violett	F: beim Kochen entfärbt L: farblos
hellbraun	F: rotviolett L: farblos	F: rotviolett L: farblos	—	entfärbt
gelb	wenig Veränderung	F: röter L: farblos	—	hellviolett
orangegelb	F: rotviolett L: rosa	F: fuchsinrot L: rosa	—	entfärbt
hellrotbraun	F: schwach violett L: schwach violett	F: schwach violett L: schwach violett	—	lila
rot	violetter	blauer	—	farblos

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10 %HCl
Diaminogenblau BB(C) (Baumwolle)	blauviolett	keine Veränderung	F: etwas blauer L: schwach blau	keine Veränderung
Diaminogenblau BB (C) (Baumwolle; mit β-Naphtol gekuppelt)	rötlichgrau	keine Veränderung	F: etwas blauer L: schwach weinrot	keine Veränderung
Diazoblau (Baumwolle)	blau	keine Veränderung	graublau	keine Veränderung
*Diazomarineblau G (O) (Baumwolle)	F: tief und lebhaft blau L: tief u. lebhaft blau	—	F: rotblau L: farblos	—
*Diazomarineblau R (O) (Baumwolle)	F: dunkler und blauer L: farblos	—	F: wenig verändert L: farblos	—
*Diazomarineblau R (O) (Baumwolle; mit β-Naphtol gekuppelt)	F: dunkler und blauer L: blau	—	unverändert	—
*Direktblauschwarz S (L) (Baumwolle)	F: wenig verändert L: rötlichblau	—	F: blauer L: farblos	—
Erié-Blau GG (Baumwolle)	grünblau	keine Veränderung	grünblau	keine Veränderung
Glycinblau (Baumwolle)	blau	etwas blauer	violett	etwas blauer
Janusblau G(Baumwolle, Wolle, Seide)	schmutzig gelblichgrün	keine Veränderung	dunkelgrün	keine Veränderung
Janusblau R (Baumwolle, Wolle, Seide)	schmutzig gelblichgrün	keine Veränderung	dunkelgrün	keine Veränderung
Janusdunkelblau B (Baumwolle)	gelbgrün	keine Veränderung	grünstichig blau	keine Veränderung
Janusdunkelblau R (Baumwolle)	gelbgrün	keine Veränderung	grünstichig blau	keine Veränderung
*Indanthrenblau Teig 20% (B) (Baumwolle)	F: grün L: grün	—	F: unverändert L: farblos	—
*Indigo Rein BASF/RBN (B) (Baumwolle)	F: dunkler L: lichtgrün	—	F: dunkler L: farblos	—
*Isaminblau B (C) (Baumwolle)	F: rötlichbraun L: farblos	—	unverändert	—
*Isaminblau 6 B (C) (Baumwolle)	F: rötlichbraun L: farblos	—	unverändert	—
*Isaminblau R (Baumwolle)	F: rötlichbraun L: farblos	—	unverändert	—

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5 % NaOH	$SnCl_2$ + HCl
schwach braunrot	F: geringe Veränderung L: schwach blau	F: violett L: schwach violett	—	entfärbt
hellbraun	F: dunkler L: schwach rötlich	F: etwas blauer L: rotviolett	—	entfärbt
braunrot	geringe Veränderung	geringe Veränderung	—	rasch rosa
F: blaßkarmoisin L: blaßkarmoisin	—	—	unverändert	F: beim Erwärmen etwas heller und blauer L: farblos
F: bräunlich purpur L: hellbräunlich-purpur	—	—	unverändert	beim Erwärmen heller und röter
F: rötlichpurpur L: hellpurpur	—	—	unverändert	beim Erwärmen heller und röter
F: bräunlich-purpur L: bräunlich-purpur	—	—	unverändert	beim Erwärmen hell bläulichpurpur
braungelb	violettblau	violettblau	—	entfärbt
grün	etwas röter	etwas röter	—	violett; langsam entfärbt
blaugrün	keine Veränderung	keine Veränderung	—	Baumwolle: farblos, Wolle: farblos, Seide: blaugrau, etwas geschwächt
Baumwolle: gelbgrün, Wolle: gelbgrün, Seide: bläulichgrün	keine Veränderung	keine Veränderung	—	Baumwolle: farblos, Wolle: farblos, Seide: blaugrau, etwas geschwächt
dunkelgrün	F: geringe Veränderung L: rötlich	rötlich	—	hellbraun
dunkelgrün	F: geringe Veränderung L: rötlich	rötlich	—	hellbraun
F: grün L: farblos	—	—	F: unverändert L: farblos	beim Erhitzen unverändert
F: lebhaft gelb L: hellgelb	—	—	F: dunkler L: lichtgelb	unverändert
F: wenig verändert L: hellblau	—	—	F: tiefpurpur L: farblos	unverändert
F: grüner L: hellblau	—	—	F: hell stumpfpurpur L: farblos	unverändert
F: heller u. grüner L: hellblau	—	—	bläulichpurpur	unverändert

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10 %HCl
Melantherin JH (Baumwolle)	F: blauschwarz; beim Verdünnen violett L: blau; beim Verdünnen rotviolett	F: etwas dunkler	F: wenig verändert	F: etwas dunkler
*Melanthren B (B) (Baumwolle)	F: oliv L: farblos	—	F: kaum verändert L: farblos	—
Naphthogenblau 4 R (A) (Baumwolle)	F: schwarz; beim Verdünnen blauviolett	F: violettblau	F: blaugrün; beim Verdünnen violett L: gelblich; beim Verdünnen rosa	F: rötlichblau
Naphtogenblau 4 R (A) (Baumwolle); mit β-Naphtol entwickelt	F: schwarz; beim Verdünnen blauviolett	F: violettblau	F: dunkelblau; beim Verdünnen violett	F: dunkelviolett
Naphtylaminindigo RF (K) (Baumwolle)	F: reinblau	F: blauviolett	F: blauviolett	F: blauviolett
Naphtylamintiefblau R (K) (Baumwolle)	F: reinblau	F: violettblau	F: violettblau	F: violettblau
Oxaminblau RRR (Baumwolle)	dunkelblaugrün	geringe Veränderung	dunkler	keine Veränderung
*Oxaminreinblau 6 B (B) (Baumwolle)	F: unverändert L: farblos	—	F: violett L: farblos	—
Phenaminblau (Baumwolle)	grün	geringe Veränderung	etwas schwächer	geringe Veränderung
Sambesiindigblau (Baumwolle)	blaugrün	keine Veränderung	F: violett L: schwach violett	keine Veränderung
Sambesiindigblau (Baumwolle; mit β-Naphtol entwickelt)	blaugrün	keine Veränderung	keine Veränderung	keine Ver änderung
Sulfonazurin (Baumwolle)	F: violett	wenig Veränderung	F: schmutzig violett	—
Titan-Como B (R) (Baumwolle)	F: fleischfarben	—	F: graublau	—
*Toluylendunkelblau GN (O) (Baumwolle)	F: wenig verändert L: rötlichgrau	—	unverändert	—
Triazolblau R(O)(Baumwolle)	F: blaugrün	—	—	—
*Triazolblau RR (O) (Baumwolle)	F: dunkler L: farblos	—	F: unverändert L: farblos	—
*Triazolreinblau R (O) (Baumwolle)	F: bläulichgrün L: farblos	—	unverändert	—
Trisulfonblau B (Baumwolle)	grünblau	geringe Veränderung	dunkler	keine Veränderung
Trisulfonblau R (Baumwolle)	grünblau	geringe Veränderung	dunkler	keine Veränderung
*Immedialdirektblau BB extra konz. (C) (Baumwolle)	F: braun L: violett	—	F: bläulichviolett L: farblos	—

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
F: dunkelgrau L: stumpf grau	F: etwas dunkler L: schwach bläulich	F: dunkler L: schwach rötlichviolett	—	F: wenig verändert
F: dunkelgelb L: farblos	—	—	unverändert	unverändert
F: rötlichbraun; beim Verdünnen rotviolett	F: dunkelviolettblau L: lila	F: rotviolett	—	F: blaugrün
F: rötlichbraun; beim Verdünnen rotviolett	F: dunkelviolettblau	F: violett	—	F: dunkelblaugrau
F: langsam entfärbt L: rötlich	keine Veränderung	F: graublau	—	F: blauviolett
F: langsam entfärbt L: bräunlich	keine Veränderung	F: rötlichblau	—	F: hellblauviolett L: rötlich
rot	violett	violett	—	schwach violett
F: violett L: farblos	—	—	F: wenig verändert L: blaßviolett	F: beim Kochen entfärbt L: farblos
violettrot	geringe Veränderung	schwächer	—	farblos
karminrot	F: geringe Veränderung L: violett	färbt rötlich ab	—	entfärbt
hellrotbraun	keine Veränderung	keine Veränderung	—	entfärbt
gelb	F: keine Veränderung	F: keine Veränderung	—	entfärbt
F: grau	F: entfärbt	F: heliotrop	—	—
F: dunkelpurpurgrau L: farblos	—	—	unverändert	beim Erwärmen wird der Farbstoff reduziert
F: grünlichgrau	—	F: etwas dunkler	—	F: etwas heller
F: braun L: braun	—	—	F: violett L: mattviolett	wenig Einwirkung
F: hellorangebraun L: hellbraun	—	—	unverändert	wenig verändert
rötlich	violett	violett	—	violett
rötlich	geringe Veränderung	violett	—	violett
F: violett L: violett	—	—	F: violett L: farblos	F: beim Kochen entfärbt L: farblos

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
*Immedialdirektblau 4 B extra konz. (C) (Baumwolle)	F: violett L: farblos	—	F: violett L: farblos	—
Immedialdirektblau OD (C) (Baumwolle)	F: schwarzblau L: blau	F: braunschwarz	F: violettschwarz L: blaugrün	F: violettschwarz
*Immedialindogen B konz. (C) (Baumwolle)	F: violett L: hellviolett	—	F: violett L: farblos	—
*Immedialindogen BCL konz. (C)	F: bläulichviolett L: bläulichviolett	—	F: unverändert L: farblos	—
*Immedialindogen GCL (C) (Baumwolle)	F: dunkelrötlichblau L: rötlichblau	—	F: rötlichblau L: farblos	—
*Immedialindogen RCL (C) (Baumwolle)	F: blau L: blau		F: lebhaft blau L: himmelblau	—
*Immedialindon BN konz. (C) (Baumwolle)	unverändert	—	unverändert	—
*Immedialindon R konz. (C) (Baumwolle)	F: lebhafter u. röter L: violett	—	F: rötlichviolett L: farblos	—
*Immedialneublau G konz. (C) (Baumwolle)	F: dunkelviolettblau L: farblos	—	F: bläulichviolett L: farblos	—
Immedialreinblau (C) (Baumwolle)	F: dunkelblau L: blau	F: unverändert	F: hellerblau L: blau	F: unverändert
*Kryogendirektblau B (B) (Baumwolle)	F: grüner L: blau	—	F: lebhafter und grüner L: farblos	—
*Kryogendirektblau 3 B (B) (Baumwolle)	F: dunkler L: blau	—	F: röter L: farblos	—
*Kryogendirektblau G (B) (Baumwolle)	F: wenig verändert L: farblos	—	F: röter L: farblos	—
*Kryogendirektblau 3 B extra (B) (Baumwolle)	F: blau L: blau	—	F: unverändert L: farblos	—
Melanogenblau B (H) (Baumwolle)	F: schwärzlich L: schwach grau	F: schwärzl.	F: schwärzlich	F: schwärzl.
Pyrogenblau R (J) (Baumwolle)	F: schwarz	F: schwarz	F: dunkelrötlichbraun	F: schwarz
Pyrogendirektblau, rötlich (J) (Baumwolle)	F: blauschwarz L: blau; beim Verdünnen rotviolett	F: schwarz	F: blauschwarz	F: schwarz
*Pyrogenindigo 5 G (J)	F: dunkelblau L: blaßblau	—	unverändert	—
Schwefelblau L extra (Baumwolle)	F: schwarzblau L: blau; beim Verdünnen rötlich	F: schwarz	F: bräunlich	F: unverändert
Schwefelindigo B (A) (Baumwolle; mit $K_2Cr_2O_7$ + $CuSO_4$ + Essigsäure nachbehandelt)	F: schwarz	F: violettschwarz	F: grauschwarz; beim Verdünnen Farbe zurück	F: schwarz
*Thiogenblau JL (H) (Baumwolle)	F: braun L: bräunlich	—	F: blau L: farblos	—

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
F: violett L: violett	—	—	F: unverändert L: farblos	F: beim Kochen farblos
F: schwarz	—	—	—	F: schmutzig hellgrün
F: rötlichviolett L: hellviolett	—	—	F: lebhaft azurblau L: farblos	beim Erwärmen helloliv
F: violett L: violett	—	—	F: unverändert L: farblos	beim Kochen entfärbt
F: bläulichpurpur L: bläulichpurpur	—	—	F: röter L: farblos	beim Erwärmen entfärbt
F: blau L: blau	—	—	F: unverändert L: farblos	F: beim Kochen hellgelblichgrün L: farblos
etwas röter	—	—	unverändert	beim Erwärmen entfärbt
F: bläulichpurpur L: hellpurpur	—	—	wenig verändert	beim Erwärmen hellstumpfgelb
F: matt bläulich purpur L: farblos	—	—	unverändert	beim Erwärmen matt zitronengelb
F: rötlichviolett L: rötlich	F: blau L: schwach grünblau	F: etwas dunkler blau L: schwach blau	—	F: sofort entfärbt
F: violett L: violett	—	—	unverändert	beim Erwärmen helloliv
F: weinrot L: dunkelweinrot	—	—	F: unverändert L: farblos	beim Kochen entfärbt
F: purpur L: purpur	—	—	unverändert	beim Erwärmen entfärbt
F: dunkelrot L: rötlichbraun	—	—	F: unverändert L: farblos	beim Kochen ledergelb
F: braun L: hellbraunrot	F: bläulichschwarz	F: bläulichschwarz	—	F: hellbraun L: schwach gelblichbraun
F: schwarz	F: schwarz	F: schwarz	—	F: hellgelblich
F: schwarz; beim Verdünnen graugrün L: rötlichbraun	F: schwarz	F: blauschwarz	—	F: hellgelblich
F: dunkelmarineblau L: rötlichblau	—	—	unverändert	beim Erwärmen entfärbt
F: schwarz L: schwach braunrot	F: blauschwarz	F: schwarz	—	F: hellgelb
F: schwarz L: beim Verdünnen violett	F: dunkler	—	—	F: schmutzig hellgelb L: bräunlich
F: violett L: violett	—	—	F: hellblau L: hellblau	beim Kochen entfärbt

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
*Thiogenneublau BL(H) (Baumwolle)	F: dunkelblau L: stumpfblau	—	F: dunkler L: farblos	—
*Thionolblau 2 B (L) (Baumwolle)	F: unverändert L: farblos	—	F: unverändert L: farblos	—
*Thioxindunkelblau B (O) (Baumwolle)	F: dunkelblau L: blau	—	F: dunkelblau L: blau	—
*Thioxinindigblau B(O) (Baumwolle)	F: dunkelblau L: blau	—	F: dunkelblau L: blau	—

Grüne

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
Alizarindunkelgrün (Wolle mit $K_2Cr_2O_7$ und Weinstein)	F: geringe Veränderung L: rötlich	keine Wirkung	F: geringe Veränderung L: schwach rötlich	keine Wirkung
Alizaringrün (Wolle; Chrombeize)	F: tiefblau L: blau	etwas blauer	F: röter L: rosa	—
Azogrün (Wolle; Chrombeize)	F: hellbraun L: schmutzig gelb	—	F: hellbraun L: schmutzig gelb	—
Chromgrün (By) (Wolle; mit Fluorchrom)	F: gelbgrün	unverändert	F: hellbraungelb	F: hellgelbgrün
Diamantgrün (Wolle; Chrombeize)	F: blauer L: grünblau	lebhafter	F: blauer L: schwach gelb	—
Dioxin (Wolle; Eisenbeize)	F: sehr dunkelgrün L: grünschwarz; beim Verdünnen gelb	dunkler	F: dunkelrotbraun L: rotbraun	—
Domingochromgrün W (L) (Wolle; nachbehandelt mit $K_2Cr_2O_7$)	F: rötlichbraun	—	F: rötlichbraun	—
Gambin (Wolle; mit Eisenbeize)	F: stumpfolivgrün L: braun	keine Wirkung	F: oliv L: lebhaft gelb	—
Indalizaringrün (D) (Wolle; mit Fluorchrom gebeizt)	F: dunkelkarmin; beim Verdünnen entfärbt L: hellkarmin; beim Verdünnen dunkler	—	F: rotviolett; beim Verdünnen bläulichgrün L: karmin	—
*Agalmagrün B (B) (Wolle)	F: heller und gelber L: farblos	—	F: goldgelb L: farblos	—
Alizarin-Cyaningrün E (Wolle)	grünlichblaugrau	keine Veränderung	grau	keine Veränderung
*Alizarindirektsäuregrün G (H) (Wolle)	F: dunkler L: grün	—	F: unverändert L: farblos	—
*Anthrachinongrün GX (B) (Wolle)	F: dunkelblau L: farblos	—	F: verändert nach gelb L: farblos	—
*Anthrachinongrün GXN (B) (Wolle)	F: dunkelgrün L: grün	—	F: unverändert L: farblos	—

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
F: violett L: violett	—	—	F: heller L: blau	F: stumpfgelb L: farblos
F: dunkelblau L: hellrot	—	—	F: unverändert L: farblos	F: beim Kochen braun L: farblos
F: rot L: rot	—	—	F: violett L: violett	F: beim Kochen entfärbt L: farblos
F: rötlichblau L: rot	—	—	F: violett L: violett	F: beim Kochen entfärbt L: farblos

Farben.

braun	schwach blau	blau	—	gelbbraun
braun mit purpurnem Rand	F: grüner	F: grüner	—	grau
gelb mit orangem Rand	F: beinah entfärbt	F: viel gelber	—	viel gelber
F: gelbbraun; beim Verdünnen schwefelgelb	F: entfärbt	F: entfärbt	—	unverändert
rot mit grünem Rand	F: keine Wirkung	F: keine Wirkung	—	wenig Veränderung
—	F: dunkelbraun L: braun	F: dunkelrotbraun L: rot	—	—
F: karmin	—	F: braun	—	—
tiefrot mit gelbbraunem Rand	F: keine Wirkung	F: keine Wirkung	—	wenig Veränderung
F: hellgelbbraun	F: dunkler	F: dunkelblaugrün	—	F: heller
F: goldgelb L: farblos	—	—	F: lebhaft blau L: farblos	beim Erwärmen viel heller
bräunlichgelb	keine Veränderung	geringe Veränderung	—	F: langsam heller L: schwach gelb
F: orange L: schwach gelb	—	—	F: unverändert L: farblos	unverändert
F: braungelb L: hellbraungelb	—	—	F: etwas grüner L: farblos	F: beim Erwärmen lebhaft blaßblau L: farblos
F: hellorange L: farblos	—	—	F: unverändert L: farblos	F: beim Kochen keine Änderung L: farblos

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
Azingrün (Wolle)	F: schmutzig braun	—	F: violett	—
*Brillantalizaringrün G (C) (Wolle)	F: gelblichbraun L: dunkelgrün	—	F: unverändert L: farblos	—
Brillantgrün (Wolle)	F: rot; beim Verdünnen grün L: rot	heller	F: lebhaft gelb; beim Verdünnen grün L: gelb	—
Chrompatentgrün A (Wolle)	dunkelgrün; allmählich zerstört	keine Veränderung	F: geringe Veränderung L: schwach violett	keine Veränderung
Cyanolgrün 6 G (C) (Wolle)	F: moosgrün; dann schmutzig gelb	—	F: schmutzig orange; beim Verdünnen Farbe zurück L: schwach orange	F: rehbraun
Echtgrün (bläulich) (Wolle)	F: schmutzig gelb	—	F: bernsteingelb	—
*Echtsäuregrün BB extra (H) (Wolle)	F: stumpforangegelb L: farblos	—	F: orangegelb L: hellgelb	—
*Erioviridin B (G) (Wolle)	F: gelblichgrün; dann goldgelb L: hellgelb	—	F: gelblichgrün; dann goldgelb L: gelb	—
Guinea-Echtgrün B (A) (Wolle)	F: grasgrün; dann grünlichgelb; zuletzt gelb	F: wird langsam etwas gelbstichiger	F: gelb	F: wird langsam etwas gelbstichiger
Guinea-Grün (Wolle)	F: gelbbraun	—	F: gelbgrün	—
*Kitongrün N (I) (Wolle)	F: allmählich entfärbt L: farblos	—	F: allmählich gelblich L: hellgelb	—
Lichtgrün (bläulich) (Wolle)	F: rotbraun L: schmutzig gelb	—	F: braun L: hellbraun	—
Lichtgrün (gelblich) (Wolle)	F: orange L: gelb	lebhafter	F: orange L: schwach gelb	—
Malachitgrün (Wolle)	F: gelb; beim Verdünnen grün L: gelb	dunkler	F: lebhaft orange; beim Verdünnen grün L: gelb	—
Naphtalingrün (Wolle)	dunkelgelb; langsam zerstört	allmählich gelb	rötlichgelb	allmählich gelb
Naphtolgrün (Wolle)	dunkelblaugrün; allmählich zerstört	keine Veränderung	schwach blau	keine Veränderung
*Sulfonsäuregrün B (By)	F: grüner L: grünlich	—	F: grüner L: grünlich	—
Walkgrün (Wolle)	gelb	keine Veränderung	fast farblos	keine Veränderung
Wollgrün S (Wolle)	gelbgrün	keine Veränderung	braungelb	keine Veränderung

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
braun	—	F: dunkler	—	lebhafter
F: gelb L: gelb	—	—	F: unverändert L: farblos	F: beim Kochen hellgrün L: farblos
gelbrot	F: entfärbt	F: entfärbt	—	gelber
hellrotbraun	schwach blau	blau; langsam zerstört	—	entfärbt
F: gelbrot L: gelblich	F: reinblau	F: reinblau	—	F: heller
grüngelb	—	F: grüner	—	heller u. grüner
F: goldgelb L: hellgelb	—	—	F: himmelblau L: farblos	beim Erwärmen gelblichgrün
F: orange L: tiefgelb	—	—	F: hellgrün, fast entfärbt L: farblos	beim Erwärmen bläulichgrün
F: gelb	F: heller	F: heller	—	F: etwas heller
rotgelb	F: entfärbt	F: entfärbt	—	—
F: gelblichgrün; dann hellgelb L: hellgelb	—	—	unverändert	wird grünlicher
rotgelb	F: entfärbt	F: entfärbt	—	—
gelb mit lebhaft orangem Rand	F: entfärbt	F: entfärbt	—	lebhafter
rot	F: entfärbt	F: entfärbt	—	—
hellgelb	allmählich entfärbt	entfärbt	—	orange
dunkelrotbraun	schwach bläulich	schwach blau; langsam zerstört	—	entfärbt
F: kastanienbraun L: kastanienbraun	—	—	F: blauer L: farblos	beim Kochen entfärbt
gelb	geringe Veränderung	geringe Veränderung	—	grüner
braungelb	blauer	blauer	—	geringe Veränderung

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
*Algoldunkelgrün B in Teig (By) (Baumwolle)	F: unverändert L: farblos	—	F: oliv L: ,,	—
*Algolgrün B in Teig (By) (Baumwolle)	F: lebhaft grün L: ,, ,,	—	F: lebhaft blau L: farblos	—
Benzooliv (Baumwolle)	blauschwarz	keine Veränderung	blau	keine Veränderun
Diamingrün B (Baumwolle)	blauschwarz	keine Veränderung	blauschwarz	keine Veränderun
*DiaminnitrazolgrünBB (C)(Baumwolle; kombiniert mit Diazo-p-Nitrobenzol)	F: oliv L: helloliv	—	F: oliv L: ,,	—
*Diaminnitrazolgrün GF (C) (Baumwolle; mit Nitrazol C entwickelt)	F: rötlichbraun L: rot	—	F: rötlichviolett L: ,,	—
Eboligrün B (L) (Baumwolle)	F: blauviolett L: ,,	F: etwas dunkler	F: tiefblauviolett; beim Verdünnen schwarzgrau	F: tief-dunkelgrü
Janusgrün B (Baumwolle, Wolle, Seide)	moosgrün	keine Veränderung	grün	keine Veränderun
Janusgrün GG (Baumwolle, Wolle, Seide)	moosgrün	blau	grün	blau
*Olivanthren, Pulver (B) (Baumwolle)	F: dunkler und röter L: farblos	—	unverändert	—
*Oxamingrün B (B) (Baumwolle)	F: rötlichblau L: farblos	—	F: schieferblau L: farblos	—
*Oxamingrün G (B) (Baumwolle)	F: rötlichblau L: hellviolett	—	F: schieferblau L: farblos	—
*Oxaminreingrün G (B) (Baumwolle)	F: braun L: ,,	—	F: weinrot L: farblos	—
*Paragrün G (By) (Baumwolle)	F: violettblau L: ,,	—	F: marineblau L: farblos	—
*Triazolgrün G (O) (Baumwolle)	F: etwas dunkler L: farblos	—	F: violett L: mattviolett	—
*Viridanthren B in Teig (B) (Indanthrengrün) (Baumwolle)	F: rötlichblau L: farblos	—	F: stumpfbläulichpurpur L: farblos	—
*Immedialbrillantgrün G extra (C) (Baumwolle)	F: keine Veränderung L: farblos	—	F: etwas dunkler L: blaßgrün	—
*Immedialgelboliv G (C) (Baumwolle)	keine Änderung	—	F: röter L: farblos	—

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
F: gelber L: farblos	—	—	F: unverändert L: farblos	F: beim Kochen kastanienbraun L: farblos
F: entfärbt L: hellbläulichgrün	—	—	unverändert	unverändert
rotviolett	dunkler	braunschwarz	—	farblos
rotviolett	dunkler	grünschwarz	—	farblos
F: dunkel-karmoisin L: karmoisin	—	—	F: blauer L: farblos	beim Kochen entfärbt
F: rötlichviolett L: rötlichviolett	—	—	F: unverändert L: farblos	beim Kochen entfärbt
F: dunkelbraunrot; beim Verdünnen entfärbt L: rot	F: dunkler L: grün	F: dunkelgrün L: grün	—	F: entfärbt
Baumwolle: bläulichgrün Wolle: bläulichgrün Seide: gelblichgrün	blaugrün	blau	—	Baumwolle: gelblich Wolle: gelblich-grün Seide: schwach rosa
Baumwolle: bläulichgrün Wolle: grün; dann hellblau Seide: bläulichgrün	keine Veränderung	etwas dunkler	—	Baumwolle: farblos Wolle: blau Seide: schwach rötlich
F: tiefstumpf-oliv L: farblos	—	—	unverändert	beim Erwärmen etwas heller
F: violett L: farblos	—	—	stumpfer	beim Erwärmen hellrot
F: purpur L: karmoisin	—	—	stumpfer	beim Erwärmen hellstumpfpurpur
F: weinrot L: rosenrot	—	—	F: gelb L: farblos	beim Kochen blaßgelb
F: rötlichgelb L: farblos	—	—	F: stumpfoliv L: farblos	beim Erwärmen stumpfschokoladebraun
F: dunkelrot L: mattrot	—	—	F: dunkelgrün L: farblos	rosenrot; beim Kochen entfärbt
F: grünlichgrau L: hellgrün	—	—	unverändert	beim Erwärmen stumpfpurpur
F: dunkelfuchsinrot L: lichtbraun	—	—	F: dunkelgrün L: blaßviolett	F: beim Kochen blaßgelb L: farblos
F: rötlichbraun L: hellbraun	—	—	keine Änderung	beim Erwärmen orangebraun

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
*Immedialgelboliv 5 G (C) (Baumwolle)	F: braun L: ,,	—	F: röter L: farblos	—
*Immedialgrün B extra (C) (Baumwolle)	F: dunkelrötlichblau L: blau	—	F: rötlichblau L: farblos	—
*Immedialgrün GG extra (C)	F: schwarz L: bläulichgrün	—	F: blauer L: farblos	—
*Immedialoliv GG (C) (Baumwolle)	F: viel dunkler L: blaßbraun	—	F: dunkler und gelber L: farblos	—
*Immedialtiefgrün G (C) (Baumwolle)	F: rötlichblau L: ,,	—	F: schieferblau L: farblos	—
Italienischgrün (LD) Baumwolle)	dunkler	keine Veränderung	dunkler	keine Veränderung
*Pyrogendunkelgrün B (I) (Baumwolle)	F: blauer L: tiefhimmelblau	—	F: dunkelgrau L: farblos	—
*Pyrogendunkelgrün 3B (I) (Baumwolle)	F: lebhaft blau L: ,, ,,	—	F: blauer L: farblos	—
*Pyrogengrün 2 G (I) (Baumwolle)	F: tiefdunkelblau L: ,,	—	F: blauer L: farblos	—
*Pyrogengrün 3 G (I) (Baumwolle)	F: rötlichblau L: ,,	—	F: blauer L: farblos	—
Pyrogenoliv N (I) (Baumwolle)	F: etwas dunkler L: schwach oliv	F: wenig verändert	F: etwas heller	F: wenig verändert
Schwefelgrün G extra (A) (Baumwolle)	F: schwarz	F: dunkelgrün	F: dunkelgraublau	F: etwas dunkler
*Thiogenolivgrün GG (H) (Baumwolle)	F: dunkler L: oliv	—	F: oliv L: farblos	—
*Thiogenoliv grün GGN (H) (Baumwolle)	F: unverändert L: farblos	—	F: unverändert L: farblos	—
*Thionalbrillantgrün GG (S) (Baumwolle)	F: grünlichschwarz L: ,,	—	F: wenig verändert L: schwach gelb	—
*Thionalgrün GG (S) (Baumwolle)	F: schwärzlichblau L: azurblau	—	F: stumpfgrünlichblau L: farblos	—
*Thionolbrillantgrün GX (Lev.) (Baumwolle)	F: rötlichblau L: ,,	—	F: blauer L: farblos	—
*Thionolgrün 2 B (Lev.) (Baumwolle)	F: rötlichblau L: ,,	—	F: dunkelrotblau L: farblos	—
*Thionolgrün 3 B (Lev.) (Baumwolle)	F: dunkelviolettblau L: blaßblau	—	F: rötlichblau L: farblos	—

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ · HCl
F: röter L: gelb	—	—	F: unverändert L: farblos	beim Kochen unverändert
F: bläulichpurpur L: purpur	—	—	unverändert	beim Erwärmen gelber
F: bläulichpurpur L: hellpurpur	—	—	F: blauer L: farblos	beim Erwärmen hellgelblichgrün
F: dunkelgelblich-braun L: stumpfgelb	—	—	F: grüner und dunkler L: farblos	beim Erwärmen orangebraun
F: bläulichpurpur L: farblos	—	—	F: gelber L: farblos	beim Erwärmen entfärbt braungelb
färbt braunrot ab: Faser fast schwarz	—	gelblichgrün	—	
F: tiefrötlich-violett L: blaßrötlich-violett	—	—	F: etwas blauer L: farblos	beim Erwärmen blaßolivgrün
F: purpur L: purpur	—	—	unverändert	beim Erwärmen blaßbläulichgrün
F: lebhaft bläulich violett L: blaßpurpur	—	—	F: blauer L: farblos	beim Erwärmen Reduktion des Farbstoffes
F: lebhaft rötlich-violett L: lebhaft rötlich-violett	—	—	unverändert	beim Erwärmen Reduktion des Farbstoffes
F: heller oliv L: gelblich	F: grüner	F: grüner	—	F: hellgelblich-braun
F: dunkelkarmin	—	—	—	F: hellgrün; dann schmutzig gelb
F: olivbraun L: oliv	—	—	F: gelber L: farblos	F: beim Kochen gelb L: farblos
F: braun L: braun	—	—	F: unverändert L: farblos	F: beim Kochen braun L: farblos
F: purpur L: purpur	—	—	F: unverändert L: farblos	F: beim Kochen gelblichgrün L: farblos
F: tiefviolett L: tiefviolett	—	—	F: blauer L: farblos	unverändert
F: purpur L: farblos	—	—	unverändert	beim Erwärmen olivgelb
F: lebhaft purpur L: lebhaft purpur	—	—	unverändert	F: dunkelblau; beim Erwärmen blaßoliv L: farblos
F: stumpfbläulich-purpur L: hellpurpur	—	—	unverändert	beim Erwärmen stumpfgelblich-grün

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
*Thionolgrün 3 G (Lev.) (Baumwolle)	F: lebhaft rötlichblau; dann schwarz L: helloliv	—	F: dunkelrötlichblau L: farblos	—

Gelbe

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
Alizaringelb A (Wolle; Chrombeize)	F: stumpfdunkelgelb L: schwach gelb	—	F: wenig Veränderung	—
Anthracengelb (Wolle; Chrombeize)	F: stumpfdunkelmarron L: schmutzig braunmarron	viel dunkler (braun)	F: dunkelpurpur	—
*Beizengelb GT (B) (Wolle; mit $K_2Cr_2O_7$ nachbehandelt)	F: orangebraun L: gelb	—	F: rötlichbraun L: farblos	—
*Beizengelb GGT (B) (Wolle; mit $K_2Cr_2O_7$ nachbehandelt)	F: orange L: ,,	—	F: rot L: orange	—
Diamantgelb G (Wolle mit Chrombeize)	F: dunkelorangerot	hellrotbraun	F: dunkelorangerot L: hellgelb	—
*Eriochromgelb GR (G) (Wolle; nachchromiert)	F: gelblichrot L: gelb	—	F: rot L: gelb	—
Fisettholz (Wolle mit Chrombeize)	F: orange, beim Stehen gelb L: gelb	—	F: dunkler L: gelb	—
Flavazol (Wolle mit Chrombeize)	F: lebhaft scharlach L: orange	scharlach	F: karmoisin L: gelb	—
Galloflavin (Wolle mit Chrombeize)	mißfarbig	wenig Veränderung	F: grüner L: hellgelb	—
Gelbholz (Wolle mit Chrombeize)	F: dunkelgelb; dann rotbraun L: gelb	wenig Veränderung	lebhafter	—
Kreuzbeeren (Wolle mit Zinnbeize)	F: braun L: gelb	wenig Veränderung	F; wenig Veränderung L: gelb	—
Metachromgelb D (A) (Wolle mit Chrombeize)	F: dunkelbraun; beim Verdünnen hellbraun L: rötlich	F: etwas dunkler	F: dunkelbraun; beim Verdünnen grünlichgelbbraun	F: hellrotbraun
Metachromgelb RD (A) (Wolle mit Chrombeize)	F: dunkelbraun; beim Verdünnen hellbraun L: rötlichviolett	F: gelbbraun	F: dunkelbraun; beim Verdünnen gelbgrün	F: rotbrau
Metachromgelb 2 RD (A) (Wolle mit Chrombeize)	F: dunkelbraun; beim Verdünnen hellbraun L: rotviolett	F: gelbbraun	F: dunkelbraun; beim Verdünnen bräunlichgelb	F: dunkelrotbraun
Patentfustin (Wolle mit Chrombeize)	F: braunrot L: rot	dunkler	F: braunrot L: schwach gelb	—
Quercitron (Wolle mit Chrombeize)	F: grüngelb; dann braun L: gelb	wenig Veränderung	F: wenig Veränderung L: gelb	—

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
F: lebhaft hellpurpur L: lebhaft hellpurpur	—	—	unverändert	F: beim Erwärmen blaßoliv L: farblos

Farben.

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
grüngelb	F: dunkler	F: dunkler	—	—
orangegelb mit dunkelpurpurnem Rand	F: etwas dunkler	F: dunkler	—	—
F: lebhaft rot L: gelb	—	—	unverändert	beim Erwärmen entfärbt
F: orange L: hellorange	—	—	F: hellgelb L: hellgelb	F: beim Kochen entfärbt L: farblos
lebhaft orangerot	F: etwas dunkler	F: etwas dunkler	—	hellrotbraun
F: orange L: farblos	—	—	F: orange L: farblos	beim Kochen entfärbt
braun gelb	F: orange L: gelb	F: rotbraun L: gelb	—	gelber
lebhaft scharlach	keine Veränderung	keine Veränderung	—	scharlach
stumpfgelb	F: wenig Veränderung L: farblos	F: etwas dunkler L: hellgelb	—	heller
dunkelbraun	dunkler	F: etwas dunkler L: schwach gelb	—	lebhafter
gelb	brauner	F: brauner L: gelb	—	lebhafter
F: dunkelrot; beim Verdünnen gelb	F: unverändert	F: orangerot	—	F: grünlichbraun
F: dunkelbraunrot; beim Verdünnen gelb	F: unverändert	F: orange	—	F: grünlich-dunkelbraun
F: dunkelbraunrot; beim Verdünnen orange L: rötlich	F: unverändert	F: gelbrot	—	F: tiefdunkelbraungrünlich
stumpfrot	F: dunkelbraun L: hellbraun	F: dunkelbraun L: hellbraun	—	terrakotta
gelb	F: brauner L: gelb	F: etwas dunkler L: gelb	—	wenig Veränderung

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
*Salicingelb D (K) (Wolle; mit $K_2Cr_2O_7$ nachbehandelt)	F: karmoisin; dann scharlach L: orange	—	F: karmoisin L: farblos	—
*Tuchgelb G (O) (Wolle; auf Chrombeize)	F: orangegelb L: gelb	—	F: rötlichorange L: farblos	—
*Tuchgelb GX (O) (Wolle; auf Chrombeize)	F: bräunlichgelb L: hellgelb	—	F: rot L: farblos	—
*Tuchgelb R (O) (Wolle: auf Chrombeize)	F: rötlichorange L: farblos	—	F: bläulich-scharlach L: farblos	—
Walkgelb R (L) (Wolle; mit $K_2Cr_2O_7$ nachbehandelt)	F: orangerot	—	F: kirschrot	F: orangerc
Wau (Wolle mit Zinnbeize)	F: dunkler L: gelb	—	F: heller und lebhafter L: gelb	—
*Xylenlichtgelb 2 G (S) (Wolle; sauer gefärbt, der Lack ist erzeugt mit $BaCl_2$)	F: gelblichbraun L: gelb	—	F: dunkler L: gelb	—
Akridingelb (Wolle)	grüngelb	ger. Veränd.	rot	ger. Veränd
Azoflavin (Wolle)	F: rotviolett	dunkler	F: rotviolett L: karmoisin	—
Chinolingelb (Wolle)	F: stumpfrotgelb L: schwach gelb	—	F: bernsteingelb L: schwach gelb	—
Echtgelb G (Wolle)	F: lebhaft terrakotta L: gelb	F: orange; beimStehen lebhaft scharlach L: rosa	F: scharlach L: rot	—
Flavazin S (H) (Wolle)	F: etwas dunkler	unverändert	F: dunkler L: gelb	unverändert
*Hydrazingelb L (O) (Wolle)	F: röter L: farblos	—	F: unverändert L: farblos	—
Kitongelb 3 G (Wolle)	F: brauner L: gelb	—	F: wenig veränd. L: gelb	—
*Kitongelb S (J) (Wolle)	F: orange L: gelb	—	F: orange L: hellgelb	—
Kurkuma (Wolle)	rotbraun	—	F: terrakotta; dann braun L: hellrot	—
Metanilgelb (Wolle)	F: dunkelpurpur	braunrot; dann purpur	F: lebhaft purpur L: rötlichpurpur	—
Naphtolgelb (Wolle)	F: entfärbt	heller	F: entfärbt	—
Naphtolgelb S (Wolle)	F: brauner L: farblos	heller	F: entfärbt	—
Phenoflavin DFL (Wolle)	braungelb	keine Veränderung	rot	röter
Phosphin (Wolle)	F: schmutzig grüngelb L: hellgelb	orange	F: lebh. u. heller L: gelb	—

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
F: karmoisin; dann scharlach L: orange	—	—	unverändert	beim Erwärmen entfärbt
F: stumpforange-gelb L: gelb	—	—	F: etwas röter L: farblos	beim Erwärmen entfärbt
F: orange L: farblos	—	—	F: hellorange L: gelb	beim Erhitzen entfärbt
F: bläulich-scharlach; dann schmutzig gelb L: farblos	—	—	F: orangegelb L: farblos	beim Erwärmen entfärbt
F: kirschrot	—	F: goldgelb	—	F: orange
hellbraun	braun	F: orange L: gelb	—	röter
F: dunkler L: gelb	—	—	F: dunkler L: gelb	beim Kochen grünlichgelb
braun	geringe Veränderung	schwach gelb	—	röter
rot mit purpurnem Rand	F: wenig Verände-rung	grüner und dunkler	—	heller
—	F: keine Verände-rung	F: stumpfer	—	etwas lebhafter
gelb mit lebhaft rotem Rand	F: wenig Wirkung L: gelb	F: dunkler L: gelb	—	entfärbt
F: goldgelb	F: schwefelgelb	F: etwas heller	—	F: goldgelb
F: wenig verändert L: farblos	—	—	unverändert	wenig verändert
F: wenig verändert L: gelb	—	—	F: wenig veränd. L: gelb	F: b. Kochen entf. L: farblos
F: gelb L: gelb	—	—	F: dunkelgelb L: gelb	beim Kochen entfärbt
gelb	F: scharlach L: orange	F: scharlach L: orange	—	rotbraun
rot mit purpurnem Rand	F: wenig Wirkung	F: lebhafter	—	braun; dann purpur
—	F: blasser L: gelb	F: wenig Ver-änderung L: gelb	—	entfärbt
brauner	F: lebhafter L: gelb	F: wenig Ver-änderung L: gelb	—	entfärbt
rot	röter	röter	—	schwächer
wenig Veränderung	F: wenig Veränd.	F: gelb	—	beinahe entfärbt

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
Pikrinsäure (Wolle)	F: mißfarbig; Farbe kehrt beim Verdünnen wieder L: beim Verdünnen gelb	F: wenig Veränderung L: hellgelb	F: entfärbt	—
*Pyrazingelb GG (B) (Wolle)	F: röter L: gelb	—	unverändert	
Resoflavin (Wolle)	F: unverändert L: schmutzig gelbgrün	unverändert	heller	unverändert
Solidgelb N (Wolle)	F: schmutzig grün; beim Verdünnen violett L: beim Verdünnen violett	F: marron L: violett	F: rotviolett L: ,,	—
*Sulfongelb 5 G (By) (Wolle))	F: wenig verändert L: zitronengelb	—	F: orangegelb L: farblos	—
*Sulfongelb R (By) (Wolle)	F: wenig verändert L: zitronengelb	—	unverändert	—
Tartrazin (Wolle)	F: dunkler L: lebhaft gelb	keine Veränderung	F: etwas dunkler L: gelb	—
Thioflavin S (Wolle)	F: braun; beim Stehen farblos	heller	F: entfärbt	—
Uranin (Fluorescein) (Wolle)	F: grüngelb L: ,,	F: heller L: gelb	F: lebhafter L: gelb	—
Walkgelb O (Wolle)	F: dunkelkarmoisin; beim Verdünnen gelb L: bläulichrot	etwas dunkler	F: stumpf-karmoisin L: karmoisin	—
Alizaringelb A (Baumwolle; mit Tonerde gegebeizt)	schmutzig gelbgrün	keine Veränderung	schwächer	keine Veränderung
*Alizaringelb 5 G (H) (Baumwolle; geölt u. mit Chrom gebeizt)	F: lebhaft rot L: orangegelb	—	F: bläulich-karmoisin L: farblos	—
Auramin O (Baumwolle; mit Tannin gebeizt)	F: oliv L: beim Verdünnen gelb	heller	F: heller	—
Auramin G (Baumwolle; tanniert)	F: braun L: beim Verdünnen gelb	heller	F: entfärbt	—
Aurazin G (By) (Baumwolle; tanniert)	F: kanariengelb	F: orange	F: etwas heller	F: orange
*Benzoflavin (Baumwolle; mit Tannin gebeizt)	F: viel heller	keine Wirkung	F: orange	—
Flavophosphin GO (H) (Baumwolle; mit Tannin gebeizt)	F: hellgelb L: gelblich	L: schwach rosa	F: gelb	L: schwach rosa
Neuphosphin G (Baumwolle; mit Tannin gegebeizt)	brauner	keine Veränderung	brauner	röter

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
strohgelb	F: orange L: gelb	F: orange L: gelb	—	heller
F: heller L: gelb	—	—	unverändert	beim Erwärmen entfärbt
rotbraun	unverändert	fast entfärbt	—	hellgelb
gelb mit orange und marron Rand	F: lebhafter	—	—	—
F: wenig verändert L: hellzitronengelb	—	—	F: orangegelb L: farblos	beim Erwärmen röter
F: wenig verändert L: dunkelgelb	—	—	unverändert	wenig verändert
orange	F: lebhafter L: hellgelb	F: röter L: lebhaft gelb	—	heller; langsam entfärbt
—	F: heller	F: viel heller; beim Stehen farblos	—	lebhafter
wenig Veränderung	F: röter L: tiefgelb mit starker grüner Fluoreszenz	F: orangegelb L: gelb mit starker Fluoreszenz	—	wenig Veränderung
rot mit tiefmarron Rand	F: lebhafter	—	—	entfärbt
gelblich	brauner	brauner	—	farblos
F: scharlach L: scharlach	—	—	unverändert	beim Erwärmen entfärbt
bräunlich	F: heller	F: heller	—	entfärbt
strohgelb	F: röter L: hellbraun	F: beinah entfärbt L: hellrot	—	entfärbt
F: orange; beim Verdünnen entfärbt	L: gelb	F: goldgelb	—	F: orange
—	F: heller	F: heller	—	entfärbt
F: gelb L: gelb	F: etwas gelbstichiger	F: etwas gelbstichiger	—	F: etwas gelbstichiger
braunrot	geringe Veränderung	dunkler	—	farblos

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
Rheonin A (Baumwolle; mit Tannin gebeizt)	gelblichgrün	keine Veränderung	schmutzig braunrot	geringe Veränderung
Thioflavin T (Baumwolle: tanniert)	F: hellrot L: farblos	orange	F: heller L: gelb	—
Alkaligelb R (Baumwolle)	rot	orange	braunrot	orange
*Anthraflavon G, Teig (B) (Baumwolle; i. d. Küpe gefärbt)	F: unverändert L: farblos	—	F: unverändert L: farblos	—
Arnikagelb (G) (Baumwolle)	F: dunkelkarminrot L: karmin	F: gelbbraun	F: tiefblauviolett beimVerdünnen kehrt die Farbe zurück	F: dunkelbraun
*Baumwollgelb G (Br) (Baumwolle)	F: rötlichbraun L: farblos	—	keine Änderung	—
*Baumwollgelb R (Br)	F: hellkarmoisin L: ,,	—	keine Änderung	—
*Benzoechtgelb 4 GL extra(By)(Baumwolle)	F: kastanienbraun L: ,,	—	F: hellrot L: farblos	—
Brillantgelb (Baumwolle)	F: rotviolett L: rot	brauner	F: rotviolett	—
*Brillantreingelb 6 G extra(By)(Baumwolle)	F: oliv L: olivbraun	—	F: unverändert L: farblos	
Chrysamin G (Baumwolle)	F: karmoisin L: rotviolett	blasser	F: stumpf karmoisin L: farblos	—
Chrysamin R (Baumwolle)	F: rotviolett	heller	F: blauviolett	—
Chrysophenin (Baumwolle)	F: rotviolett L: violett	wenig Veränderung	F: violett L: farblos	—
Diaminechtgelb (A) (Baumwolle)	rot	keine Veränderung	braungelb	keine Veränderung
*Diaminechtgelb (AGG) (C) (Baumwolle)	F: orange L: farblos	—	unverändert	—
*Diaminechtgelb 3 G (C) (Baumwolle)	F: purpur; dann rötlichbraun L: rötlich	—	F: purpur bis karmoisin L: farblos	—
*Diaminechtgelb M (C) (Baumwolle)	F: tiefbläulichkarmoisin L: farblos	—	F: graulicholiv L: bräunlich	—
Diamingelb N (C) (Baumwolle)	F: rotviolett L: violett	heller	F: rotviolett	—
Diamingoldgelb (Baumwolle)	violett	keine Veränderung	violett	keine Veränderung
Dianilgelb R (Baumwolle)	bräunlich	orange	hellgelb	orange
Direktgelb R (Baumwolle)	rot	keine Veränderung	schmutzig gelbbraun	keine Veränderung
Hessischgelb (Baumwolle)	F: karmoisin	blasser	F: grau	—
Janusgelb R (Baumwolle, Wolle, Seide)	kirschrot	keine Veränderung	rot	keine Veränderung

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
schmutzig gelbgrün	geringe Veränderung	heller	—	schwächer
braun	keine Wirkung	keine Wirkung	—	braun
gelbrot	lebhafter	rot	—	fast farblos
F: unverändert L: farblos	—	—	F: unverändert L: farblos	F: beim Erhitzen unverändert L: farblos
F: dunkelrotbraun L: beim Verdünnen bräunlich	F: orange L: schwach gelb	F: orange	—	F: gelbbraun
keine Änderung	—	—	keine Änderung	keine Änderung
F: dunkler L: farblos	—	—	keine Änderung	wenig verändert
F: hellrot L: farblos	—	—	F: unverändert L: farblos	F: beim Kochen etwas heller L: farblos
dunkelpurpur	F: scharlach L: rosa	F: scharlach L: rosa	—	entfärbt
F: blaß L: farblos	—	—	F: rahmgelb L: farblos	F: beim Kochen etwas heller L: hellgelb
rotbraun	F: orange	F: orange	—	entfärbt
—	F: orange	F: rosa	—	entfärbt
violett	F: keine Veränderung	F: keine Veränderung	—	entfärbt
braungelb	röter	röter	—	schwächer
unverändert	—	—	unverändert	unverändert
F: purpur bis karmoisin L: farblos	—	—	F: orange L: farblos	beim Erwärmen heller u. stumpfer
F: purpur L: gelb	—	—	unverändert	beim Erwärmen stumpforangebraun
violett	F: orange L: farblos	F: rotorange L: schwach rosa	—	entfärbt
rotviolett	geringe Veränderung	geringe Veränderung	—	farblos
hellgelb	kirschrot	kirschrot	—	entfärbt
schmutzig gelbbraun	lebhafter	röter	—	gelblich; fast farblos
stumpfkarmoisin	F: orange	F: scharlach	—	entfärbt
kirschrot	färbt schwach gelb ab	rot	—	Baumwolle: farblos; Wolle: gelblich; Seide: gelbl.

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
Karbazolgelb (Baumwolle)	F: dunkelgrünblau L: blau	olivgrün	F: stumpfviolett L: farblos	—
Kresotingelb G (Baumwolle)	F: rotviolett L: violett	gelb	F: rotviolett L: farblos	—
Kurkumin S (Baumwolle)	F: rotbraun	heller	F: stumpfer	—
Mimosa (Baumwolle)	F: stumpfdunkelgelb	orange	F: orange	—
Naphtylamingelb 2 G (K) (Baumwolle)	F: rot L: beim Verdünnen gelb	unverändert	F: schmutzig grüngelb; beim Verdünnen ursprüngliche Farbe	unverändert
Oriol (Baumwolle)	rot	geringe Veränderung	rot	geringe Veränderung
Primulin (Baumwolle)	F: stumpfer L: hellgelb	orange	F: orange L: gelb	—
Primulin (mit Resorcin entwickelt) (Baumwolle)	F: karmoisin	röter	F: dunkelrot L: rot	—
*Stilbengelb 2 G (Cl) (Baumwolle)	F: hellrötlichbraun L: rötlich	—	unverändert	—
*Stilbengelb 3 G (Cl) (Baumwolle)	F: hellrötlichbraun L: braun	—	unverändert	—
*Stilbengelb 4 G (Cl) (Baumwolle)	F: hellrötlichbraun L: braun	—	unverändert	—
*Stilbengelb 8 G (Cl) (Baumwolle)	F: hellorangebraun L: farblos	—	unverändert	—
Thiazolgelb (Cl) (Baumwolle)	F: bräunlich L: farblos	orange	F: orange L: farblos	—
*Triazolechtgelb G (O) (Baumwolle)	F: braun L: ,,	—	F: unverändert L: hellgelb	—
*Triazolgelb G (O) (Baumwolle)	F: bläulichpurpur L: farblos	—	F: blau L: farblos	—
*Immedialgelb GG (C) (Baumwolle)	F: stumpfer und röter L: hellgelb	—	F: orangegelb L: farblos	—
Pyrogengelb M (I) (Baumwolle)	F: etwas dunkler L: gelb	F: heller braungelb	F: bräunlichgelb L: schwach gelblich	F: wenig verändert
*Pyrogengelb O (I) (Baumwolle)	F: stumpfgelblichbraun L: stumpfgelblichbraun	—	unverändert	—
*Pyrogengelb OR (I) (Baumwolle)	F: röter L: lebhaft gelb	—	F: lebhafter und gelber L: farblos	—
*Pyrogengelb R (I) (Baumwolle)	F: wird stumpfer L: gelb	—	F: gelblichbraun L: farblos	—
Pyrolgelb G (L) (Baumwolle)	F; heller	—	—	—
Schwefelgelb R extra (A) (Baumwolle)	F: heller	—	—	—

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
karmoisin	F: etwas röter L: farblos	F: rotorange L: rosa	—	entfärbt
violett	F: orange L: farblos	F: rot L: rosa	—	entfärbt
—	F: röter	F: röter	—	—
—	F: orange	F: orangerot	—	—
F: stumpfgrünlichgelb: beim Verdünnen ursprüngliche Farbe	F: schmutzig gelb; beim Verdünnen ursprüngliche Farbe L: gelblich	F: schmutzig gelb	—	F: etwas dunkler grünlichgelb
rot	orange	rot	—	fast farblos
gelb	keine Wirkung	F: orange	—	gelb
dunkelrot	F: dunkler	F: dunkelkarmoisin	—	dunkelrot
unverändert	—	—	unverändert	unverändert
unverändert	—	—	unverändert	beim Erwärmen leicht reduziert
unverändert	—	—	unverändert	wenig verändert
unverändert	—	—	unverändert	wenig verändert
entfärbt	F: orange L: farblos	F: scharlach L: farblos	—	entfärbt
F: unverändert L: hellgelb	—	—	F: unverändert L: hellgelb	F: unverändert L: hellgelb
F: violett L: farblos	—	—	unverändert	beim Erwärmen entfärbt
F: wenig verändert L: gelb	—	—	unverändert	röter
F: heller L: gelb	F: wenig verändert	F: wenig verändert	—	F: zuerst dunkler braungelb; nach und nach heller L: schwach gelb
F: wenig verändert L: hellgelb	—	—	unverändert	wenig verändert
F: lebhafter und gelber L: zitronengelb	—	—	F: lebhafter und gelber L: farblos	wenig verändert
F: orange L: orange	—	—	unverändert	beim Erwärmen blaß orangegelb
F: tiefer gefärbt	F: etwas heller	F: etwas dunkler	—	F: dunkler
dunkler	—	—	—	gelborange

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
*Thionalgelb G (S) (Baumwolle)	F: unverändert L: farblos	—	F: goldgelb L: farblos	—
*Thionalgelb 3 G (S) (Baumwolle)	F: etwas röter L: farblos	—	unverändert	—
*Thionolgelb G (Lev.) (Baumwolle)	F: stumpfer L: blaßgelb	—	F: orangegelb L: farblos	—
*Thionolgelb R (Lev.) (Baumwolle)	F: blasser und trüber L: farblos	—	F: etwas röter L: farblos	—
*Thioxingelb G (O) (Baumwolle)	F: braun L: ,,	—	F: orange L: farblos	—

Orange

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
Alizarinorange (Wolle mit Chrombeize)	F: dunkler L: hellbraun	F: wenig Veränderung L: etwas dunkler	F: heller L: gelb	— —
*Milling Orange R (L) (Wolle; mit $K_2Cr_2O_7$ nachbehandelt)	F: wenig verändert L: goldgelb	—	F: karmoisin L: farblos	—
Tuchorange (Wolle mit Chrombeize)	F: dunkelviolett L: tiefviolett	dunkler	F: dunkelviolett	—
Akridinorange (Wolle)	grüngelb	röter	grüngelb	rot
Aurantia (Wolle)	F: entfärbt	heller	F: entfärbt	—
Chrysoidin R (Wolle)	F: gelbbraun L: gelb	orange	F: scharlach L: rosa	—
Croceinorange (Wolle)	F: orangegelb L: rot	lebhafter	F: rot L: ,,	—
Methylorange (Wolle)	F: karmoisin	karmoisin	F: karmoisin L: rosa	—
Orange II (Wolle)	F: lebhaft scharlach, karmoisin werdend L: scharlach	—	F: scharlach bis karmoisin L: rosa	—
Orange G (Wolle)	F: karmoisin L: rot	wenig Wirkung	F: scharlach L: rosa	—
Orange GT (Wolle)	F: lebhaft karmoisin L: karmoisin	—	F: lebhaft rot L: rosa	—
Orange R (Wolle)	F: karmoisin L: rot	—	F: scharlach L: rosa	—
Pyraminorange 3 G (Wolle)	gelbbraun	bräunlich	braun	gelbbraun
Tropäolin OO (Wolle)	F: dunkelblauviolett L: violett	dunkelmarron	F: dunkelrot-violett L: tiefrotviloett	—
Tanninorange B (Baumwolle; mit Tannin gebeizt)	rotviolett	färbt orange ab	tiefrot	geringe Veränderun
Tanninorange R (Baumwolle; mit Tannin gebeizt)	rot	F: röter L: hellgelbrot	blaustichigrot	F: röter L: hellgelbrot

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
F: orangebraun L: farblos	—	—	unverändert	beim Erwärmen orangegelb
F: orangebraun L: gelb	—	—	unverändert	beim Erwärmen orangegelb
F: lebhaft goldgelb L: lebhaft goldgelb	—	—	unverändert	wird beim Er- wärmen röter
F: etwas röter L: gelb	—	—	unverändert	etwas röter
F: orange L: gelb	—	—	F: etwas röter L: farblos	F: beim Kochen orange L: farblos

Farben.

schmutzig gelb	F: röter	F: röter	—	wenig Wirkung
F: scharlach L: gelb	—	—	F: bräunlichrot L: farblos	beim Erwärmen entfärbt
schmutzig rot mit dunkelviolettem Rand	F: etwas dunkler L: hellrosa	F: dunkler	—	—
gelb	grünlichgelb	grünlichgelb	—	gelblich ab- färbend
—	F: orange	F: orangerot	—	—
orangerot	F: gelber	F: tiefer	—	orange
—	F: etwas dunkler	F: brauner	—	entfärbt
gelb mit karmoisin Rand	keine Wirkung	wenig Wirkung	—	—
gelb mit scharlach Rand	F: dunkler L: hellorange	F: stumpf- scharlach	—	—
gelb mit rotem Rand	F: keine Wirkung	F: terrakotta	—	entfärbt
—	—	F: dunkler	—	—
gelb mit rotem Rand	—	F: terrakotta	—	—
dunkelrotbraun	unverändert	röter	—	entfärbt
rot mit marron Rand	F: lebhafter	F: lebhafter	—	dunkler
rot	brauner	brauner	—	langsam farblos
gelblicher	keine Veränderung	F: unverändert L: schwach gelbrot	—	entfärbt

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
*Algolorange R in Teig (By) (Baumwolle; i. d. Küpe gefärbt)	F: unverändert L: farblos	—	F: unverändert L: farblos	—
Benzoorange R (Baumwolle)	F: blau L: ,,	grünblau	F: blau L: farblos	—
*Indanthrengoldorange G in Teig (B) (Baumwolle i. d. Hydrosulfitküpe)	F: blau L: rötlichbraun	—	F: unverändert L: farblos	—
*Indanthrenorange RT in Teig (B) (Baumwolle; in Küpe gefärbt)	F: wenig verändert L: gelb	—	F: gelb L: ,,	—
Kongoorange R (Baumwolle)	F: tiefblau L: blau	braun	F: violett	—
Mikadoorange (Baumwolle)	F: blau	gelber	F: helloliv	—
Naphtylaminorange 2 R (K) (Baumwolle)	F: blau	F: rotbraun	F: dunkelblaugrünlich; beim Verdünnen ursprüngliche Farbe L: beim Verdünnen gelblich	F: braun; beim Verdünnen kehrt die Farbe zurück
Pyraminorange (Baumwolle)	braungelb	keine Veränderung	röter	keine Veränderung
*Pyraminorange GG (B) (Baumwolle)	F: karmoisin L: ,,	—	F: rötlichviolett L: farblos	—
*Pyrazolorange G (S) (Baumwolle)	F: dunkelbraun L: ,,	—	F: oliv L: ,,	—
*Pyrogenorange O (I) (Baumwolle)	F: wenig verändert L: mattgelb	—	F: röter L: farblos	—
*Rosanthrenorange R (I) (Baumwolle) (Diazotiert und mit Gelbentwickler C entwickelt)	F: bräunlichgelb L: dunkelbraun	—	F: rötlichorange L: farblos	—
*Rosanthrenorange R (I) (Diazotiert und mit β-Naphtol entwickelt)	F: rot L: ,,	—	F: kastanienbraun L: farblos	—
*Sulphin A (B) (Baumwolle; entwickelt mit Entwickler R)	F: braun L: ,,	—	F: hellorange L: orange	—
*Thioninorange R (O) (Baumwolle)	F: gelblichbraun L: gelbbraun	—	F: unverändert L: farblos	—
Toluylenorange R (Baumwolle)	F: braun L: ,,	rot	F: dunkelrot	—

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
F: unverändert L: farblos	—	—	F: unverändert L: farblos	F: in der Hitze keine Veränderung L: farblos
braun	F: scharlach L: farblos	F: karmoisin L: farblos	—	braun
F: unverändert L: farblos	—	—	F: unverändert L: farblos	beim Kochen unverändert
F: gelb L: ,,	—	—	F: unverändert L: farblos	F: beim Kochen hellgelb L: farblos
karmoisin	keine Wirkung	keine Wirkung	—	karmoisin
schmutzig oliv	F: keine Wirkung	F: wenig Wirkung	—	schmutzig oliv
F: dunkelblaugrau; beim Verdünnen kehrt die Farbe zurück	F: etwas heller L: rötlich	F: rot	—	F: entfärbt
blau	lebhafter	lebhafter	—	rötlich; fast farblos
: karmoisin : karmoisin	—	—	F: hellorange L: farblos	beim Kochen braun
: dunkelrot : ,,	—	—	F: hellrot L: orange	F: beim Kochen gelb L: farblos
: rötlichbraun : mattgelb	—	—	unverändert	röter
: rötlichorange : gelb	—	—	F: heller L: gelb	F: beim Kochen etwas röter L: farblos
: dunkler und blauer : farblos	—	—	F: wenig verändert L: farblos	F: beim Kochen unverändert L: farblos
: hellorange : orange	—	—	F: unverändert L: farblos	F: beim Kochen hellgelb L: gelb
: orange : orange	—	—	F: unverändert L: farblos	F: orange L: farblos
—	keine Wirkung	F: röter L: farblos	—	—

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
				Rot
Alizarin G (Wolle mit Chrombeize)	F: dunkelkarmoisin L: stumpf karmoisin	gelber	F: dunkelbraun L: schwach gelb	—
Alizarin S (Wolle mit Chrombeize)	F: braun L: bräunlichrot	gelber	F: hellbraun	—
Alizarin V (Wolle mit Chrombeize)	F: dunkelkarmoisin L: schmutzig karmoisin	gelber	F: dunkel rotbraun L: schwach gelb	—
Alizarinbordeaux B (Wolle mit Chrombeize)	F: tiefrotviolett L: tiefviolett	—	F: marron L: schmutzig braun	—
Barwood (Wolle mit Chrombeize)	F: terrakotta	keine Veränderung	F: röter	—
Camwood (Wolle mit Chrombeize)	F: dunkelkarmoisin L: rot	keine Veränderung	F: dunkelkarmoisin L: farblos	—
Chromechtrot B (mit Fluorchrom nachbehandelt) (Wolle)	F: schwarz L: blau; beim Verdünnen violett	F: braun	F: schwarzbraun	F: dunkelbraun
Chromechtrot G (Wolle; mit Fluorchrom nachbehandelt)	F: dunkelbraun L: rötlichviolett; beim Verdünnen rötlichbraun	F: braun	F: schwarzbraun	F: dunkelbraun
Chromrot R (Wolle; mit Fluorchrom nachbehandelt)	F: schwarzbraun L: blauviolett; beim Verdünnen rotviolett	F: braun	F: schwarzbraun	F: braun
Cochenille (Wolle mit Alaunbeize)	F: scharlach	gelber	F: scharlach	—
Cochenille (Wolle mit Zinnbeize)	F: dunkelpurpur L: karmoisin	dunkler	F: heller L: rot	—
*Diamantrot G (By) (Wolle; mit $K_2Cr_2O_7$)	F: orange L: ,,	—	F: orange L: ,,	—
Domingoalizarinbordeaux (L) (Wolle; mit $K_2Cr_2O_7$ nachbehandelt)	F: dunkelrotviolett	—	F: dunkler	—
*Eriochromrot B (G) (Wolle mit $K_2Cr_2O_7$)	F: lebhaft rot L: farblos	—	F: lebhaft rot L: farblos	—
Krapp (Wolle mit Alaunbeize)	F: bräunlichrot L: rot	keine Veränderung	F: wenig Veränderung	—
Krapp (Wolle mit Chrombeize)	F: wenig Veränderung L: rot	orange	F: heller L: rot	—
Lac-Dye (Wolle) mit Zinnbeize)	F: dunkelpurpur L: purpur	dunkler	F: wenig oder keine Veränderung	—
*Oxychromgranat B (O) (Wolle; mit $K_2Cr_2O_7$ nachbehandelt)	F: unverändert L: farblos	—	F: heller L: blaßrot	—
*Oxychromgranat R (O) (Wolle; mit $K_2Cr_2O_7$ nachbehandelt)	F: unverändert L: farblos	—	F: unverändert L: farblos	—

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
Farben:				
orangegelb	F: dunkler L: farblos	F: dunkler	—	braun
lebhaft gelb	F: purpur L: farblos	F: purpur L: violett	—	terrakotta
stumpf rot	F: blauviolett	F: blauviolett L: blau	—	F: beim Erhitzen hellbraun L: gelb
stumpf rot	F: blauviolett	F: blauviolett L: blau	—	—
grünlichgelb	F: braun L: farblos	F: braun L: braun	—	lebhafter
braun	F: dunkelpurpur L: farblos	F: dunkelpurpur L: rot	—	F: lebhafter L: rosa
F: schwarzbraun L: gelbbraun	F: schwach rötlich-braun L: etwas rötlich	F: dunkelbraun L: braunrot	—	F: dunkelbraun
F: schwarzbraun L: schwach rötlich; beim Verdünnen bräunlich	F: unverändert	F: braun L: braungelb	—	F: dunkelbraun
F: dunkelbraun L: gelblichrot	F: braunrot	F: braun L: rotbraun	—	F: schwarzbraun
gelb	F: rotviolett	F: rotviolett	—	orangerot
gelb	F: karmoisin L: rosa	F: karmoisin L: tief karmoisin	—	F: dunkler L: orangerot
F: gelb L: gelb	—	—	F: karmoisinrot L: karmoisinrot	F: beim Kochen hellrot L: rot
F: dunkelrot; langsam heller	F: etwas heller	F: hellrot	—	F: dunkler
F: orange L: farblos	—	—	F: heller L: farblos	F: beim Erhitzen lebhaft rot L: rosenrot
langsam orange	F: etwas blauer	F: blauer	—	lebhafter
gelb mit rotem Rand	F: karmoisin	F: purpur	—	terrakotta
braun	F: dunkelviolett L: farblos	F: dunkelviolett L: purpur	—	keine Veränderung
F: röter L: rot	—	—	F: karmoisin L: karmoisin	F: beim Kochen hellrot L: rot
F: orange L: orange	—	—	F: rot L: rot	F: beim Kochen beinahe entfärbt L: rot

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
Purpurin (Wolle; mit Chrombeize)	F: lebhaft karmoisin L: karmoisin	etwas blauer	F: marron L: rot	—
Rotholz (Brasilienholz) (Wolle; mit Alaunbeize)	F: rötlichbraun L: braun	beim Stehen karmoisin	F: rot L: rosa	—
Rotholz (Brasilienholz) (Wolle mit Chrombeize)	F: grünlichbraun L: gelb	wenig Veränderung	F: dunkelkarmoisin	—
Salicinrot B (Wolle mit Fluorchrombeize)	F: blaustichig L: violettrot	keine Veränderung	F: geringe Veränderung L: schwach rot	keine Veränderu
Salicinrot 2 G (Wolle mit Fluorchrombeize)	F: karminrot L: ,,	keine Veränderung	F: karminrot L: ,,	keine Veränderu
Sandelholz (Wolle mit Chrombeize)	F: braun L: ,,	keine Veränderung	F: brauner	—
*Alizarin Rubinol GW (By) (Wolle)	F: dunkelrot L: rot	—	F: röter L: blaßrot	—
Anthracenrot (Wolle)	F: L: } bläulichkarmoisin; beim Verdünnen hellrot	—	F: viel dunkler	—
*Anthracenrot 3 B (By) (Wolle)	F: lebhaft purpur L: blaßpurpur	—	F: bläulichkarmoisin L: farblos	—
Apollorot (Wolle)	rotviolett	geringe Veränderung	violett	geringe Veränderu
Azoeosin (Wolle)	F: purpur L: ,,	—	F: karmoisin L: rosa	—
Azofuchsin B (Wolle)	F: stumpf karmoisin L: schmutzig rot	keine Veränderung	F: wenig Veränderung L: rosa	—
Azofuchsin G (Wolle)	F: bläulich violett L: violettschwarz	keine Veränderung	F: lebhafter L: rosa	—
*Azofuchsin 4 G extra (By) (Wolle)	F: bläulich karmoisin L: karmoisin	—	F: gelber L: rot	—
Azokardinal G (Wolle)	F: orangegelb L: beim Verdünnen bläulichrosa	—	F: bläulichrosa	—
Azokarmin und Rodulin (Wolle)	F: dunkelgrün L: hellgrün	keine Veränderung	F: dunkler L: rot	—
Azokarmin G (Wolle)	dunkelgrün	brauner; färbt gelb ab	schmutzig grün	brauner; färbt gelb
Azosäurekarmin B (Wolle)	F: dunkelblau L: braun	schwach violett	F: rot L: ,,	keine Veränderu
Azosäurerubin (Wolle)	F: dunkelblauviolett; beim Verdünnen rot L: blauviolett; beim Verdünnen rot	F: unverändert	F: dunkelbraunrot L: rot	F: unverändert

NHO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
gelb mit orangem Rand	F: dunkler	F: dunkelpurpur L: rosa	—	lebhafter
gelb mit rotem Rand	F: marron L: violett	F: dunkelkarmoisin L: karmoisin	—	F: beim Kochen scharlach L: rot
gelb mit rotem Rand	F: violett L: violett	F: marron L: violett	—	F: beim Kochen lebhaft karmoisin L: karmoisin
orange	keine Veränderung	rotbraun	—	beinahe entfärbt
gelb	keine Veränderung	braun	—	entfärbt
grünlichbraun	F: dunkelbraun L: farblos	F: dunkelbraun L: braun	—	F: lebhafter L: rosa
F: orange L: orange	—	—	F: dunkelrot L: hellorange	unverändert
orange	L: hellrosa	L: orangerot	—	entfärbt
F: bläulichkarmoisin; dann orange bis orangegelb L: blaßorange	—	—	unverändert	wenig verändert
rot	lebhafter	brauner	—	dunkler
gelb	F: orange L: orange	F: orange	—	entfärbt
stumpf rot	F: orangerot L: orange	F: kirschrot	—	langsam entfärbt
gelblichorange	F: lebhaft scharlach L: rot	F: rötlichviolett L: schmutzig violett	—	schnell entfärbt
F: orange L: orange	—	—	F: rötlichbraun L: rot	beim Kochen entfärbt
gelb	L: blaßrot	F: tiefrotbraun	—	entfärbt
—	F: blauer L: rosa	F: marron	—	—
rot	färbt rot ab	färbt rot ab	—	dunkler; färbt violett ab
dunkelgelb	F: geringe Veränderung L: schwach rot	dunkelrot	—	entfärbt
F: gelblichrot L: gelblichrot	F: rot L: rot	F: braunrot L: karminrot	—	F: schwach heller rot

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
Benzoechtrot (Wolle)	F: karmoisin; beim Verdünnen rotorange L: karmoisin; beim Verdünnen rotorange	—	F: karmoisin L: ,,	—
Biebricher Scharlach (Wolle)	F: dunkelgrün L: blaugrün	keine Veränderung	F: rotbraun	—
Bordeaux G (Wolle)	F: lebhaft tiefblau; beim Verdünnen rot L: dunkelblau; beim Verdünnen rot	keine Veränderung	F: blauviolett L: hellblau	—
Brillantbordeaux S (Wolle)	blau	keine Veränderung	violettrot	schwach rosa abfärbend
Brillantcrocein M (Wolle)	F: violett L: ,,	—	F: dunkelrotblau L: hellblau	—
*Brillant-Lanafuchsin SL (C) (Wolle)	F: violett L: ,,	—	F: blauer L: lebhaft karmoisin	—
Brillantponceau 4 R (Wolle)	F: purpur L: ,,	—	F: wenig Veränderung	—
*Brillantsäure-Karmin G G. (O) (Wolle; sauer gefärbt)	F: rötlichorange L: rot	—	F: heller L: blaßrot	—
Chromazonrot (Wolle)	blauschwarz	keine Veränderung	violetter	keine Veränderung
Chromechtrot B (Wolle)	F: schwarz L: blau; beim Verdünnen rotviolett	F: braun	F: schwarzbraun	F: dunkelbraun
Chromechtrot G (Wolle)	F: dunkelbraun L: rotviolett; beim Verdünnen hellbraun	F: unverändert	F: dunkelbraun L: schwach rötlichviolett	F: hellbräunlich
Chromechtrot R (Wolle)	F: schwarzbraun L: blauviolett; beim Verdünnen rötlichviolett	F: bräunlich	F: dunkelbraun	F: dunkelbraun
Chromotrop 2 R (Wolle)	dunkler	keine Veränderung	schwächer	keine Veränderung
Clayton Tuchrot (Wolle)	F: purpur; beim Verdünnen rot L: violett; beim Verdünnen rot	lebhafter	F: stumpf karmoisin	—
Croceinscharlach 3 BX (Wolle)	F: purpur L: ,,	—	F: karmoisin L: rosa	—
Croceinscharlach 7 B (Wolle)	F: dunkelblau L: blau	etwas dunkler	F: dunkelblau L: hellblau	—
Cyklamin (Wolle)	F: rötlichbraun L: braun	entfärbt	F: fleischfarben	—
Cyanosin (Wolle)	F: lebhaft orange; dann braungelb	röter	F: orangerot	—
Doppeltbrillantscharlach 3 R (Wolle)	F: dunkelviolett L: rotviolett	lebhafter	F: rotviolett	—
Echtrot A (Wolle)	F: tiefblauviolett L: violett	keine Veränderung	F: stumpf purpur	—
Echtrot B (Wolle)	F: violett L: blaurot	keine Veränderung	F: stumpf karmoisin L: rosa	—

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
rotorange	F: karmoisin L: hellrosa	F: karmoisin L: hellrot	—	gelb
graublau	F: keine Veränderung	F: blauer L: violett	—	beim Erwärmen entfärbt
—	F: etwas dunkler	F: dunkelpurpur	—	—
orangegelb	abfärbend	rotbraun abfärbend	—	langsam entfärbt
grünblau mit dunkelblauem Rand	F: blauer	F: purpur	—	entfärbt
F: lebhafter L: hellrot	—	—	F: orange L: orange	beim Kochen entfärbt
gelb mit braunem Rand	F: etwas dunkler L: rosa	F: braun L: hellbraun	—	—
F: orange L: ,,	—	—	F: gelblichorange L: ,, ,,	beim Kochen entfärbt
braungelb	violetter	braunrot	—	schwächer
F: dunkelbraun L: gelbbraun	F: schwach rotbraun L: rötlich	F: dunkelbraun L: rotbraun	—	F: dunkelbraun
F: gelbbraun L: schwach rötlichbraun	F: unverändert L: schwach rötlich	F: braungelb L: braungelb	—	F: rotbraun; nach und nach entfärbt L: farblos
F: dunkelbraun L: rötlichbraun	F: braunrot L: schwach rötlich	F: dunkelbraun L: gelblichbraun	—	F: dunkelbraun
gelb	violetter	gelblich	—	langsam heller
—	F: lebhafter und etwas dunkler L: rosa	F: karmoisin	—	etwas dunkler
gelb	F: brauner	F: rotbraun	—	beim Kochen entfärbt
dunkelblau	F: lebhafter L: rosa	F: bräunlichpurpur	—	braun
gelb	L: rosa	—	—	entfärbt
gelb mit orangem Rand	F: wenig Veränderung L: rosa	F: wenig Veränderung L: rosa	—	lebhaft orangerot
gelb mit violettem Rand	F: rosa	F: etwas dunkler	—	entfärbt
gelb mit dunkelrotem Rand	F: dunkler	F: marron	—	heller
—	—	F: bräunlichrot	—	heller

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
Echtrot C (Wolle)	F: rötlichviolett L: violett	keine Veränderung	F: dunkler L: rosa	—
Echtrot D (Wolle)	F: violett L: violett	keine Veränderung	F: dunkler L: rosa	
Echtrot E (Wolle)	F: dunkelpurpur L: purpur	lebhafter	F: rotmarron L: rosa	—
Echtrot BT (Wolle)	F: violett L: violett	—	F: dunkler	—
Echtsäureeosin (Wolle)	hellgelb	keine Veränderung	gelb	keine Veränderung
Eosamin B (Wolle)	blauschwarz	geringe Veränderung	violett	geringe Veränderung
Eosin (gelblich) (Wolle)	F: lebhaft orange; dann braungelb L: kanariengelb	lebhaft rötlichgelb	F: lebhaft rötlichgelb	—
Erythrin (Methyleosin) (Wolle)	F: orangegelb L: lebhaft gelb	langsam entfärbt	F: hellgelb	—
Erythrosin (Wolle)	F: orangerot; dann gelbbraun	orangegelb	F: orangegelb	—
Guineakarmin B (Wolle)	F: violett L: blau	keine Veränderung	F: ganz schwach violett L: violettrot	keine Veränderung
Kitonrot S (Wolle)	F: wenig verändert L: schwach rötlich	F: unverändert L: schwach rötlich	F: wenig verändert L: schwach rötlich	F: unverändert L: schwach rötlich
Krystallponceau 6 R (Wolle)	F: tiefviolett L: ,,	keine Veränderung	F: karmoisin	—
Lanafuchsin (Wolle)	F: keine Veränderung L: fuchsinrot	keine Veränderung	F: keine Veränderung L: rötlich	keine Veränderung
*Lanafuchsin BBS (C) (Wolle)	F: blau L: ,,	—	F: bräunlichrot L: farblos	—
*Milling Scarlet B (Cl) (Wolle)	F: karmoisin L: ,,	—	F: blauer L: farblos	—
*Opalinscharlach BS (J) (Wolle)	F: karmoisin L: hellrot	—	unverändert	—
*Opalinscharlach GS (J) (Wolle)	F: karmoisin L: purpur	—	F: karmoisin L: farblos	—
*Opalinscharlach RS (J)	F: karmoisin L: purpur	—	F: karmoisin L: farblos	—
Orseille und Persio (Wolle)	F: purpur bis braun; beim Verdünnen fast farblos L: purpur; beim Verdünnen rot	lebhafter	F: heller L: rot	—
Orseilleersatz G (Wolle)	F: dunkelpurpur L: hellpurpur	keine Veränderung	F: karmoisin L: hellrosa	—

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
gelb	F: lebhafter L: rosa	—	—	heller
—	F: dunkler L: bräunlich	F: schmutzig braun	—	heller
gelb mit stumpf scharlach Rand	F: dunkler L: rot	F: dunkelrotbraun	—	lebhafter
gelb mit purpur Rand	F: dunkler	F: ziegelrot	—	heller
hellgelb	gelblich	schmutzig rosa	—	orange
braunrot	geringe Veränderung	brauner	—	lebhafter
gelb	F: lebhafter L: rosa	F: lebhafter L: rosa	—	orangegelb
lebhaft gelb	F: lebhafter L: rosa	F: dunkler L: rosa	—	entfärbt
gelb	F: wenig Veränderung L: rosa	F: wenig Veränderung L: rosa	—	orangegelb
gelb	F: geringe Veränderung L: schwach rot	braunrot	—	allmählich entfärbt
F: orange L: rötlichgelb	F: unverändert	F: gelblichbraun L: schwach gelblichbraun	—	F: unverändert
gelb mit karmoisin Rand	L: rosa	F: braun	—	—
gelb	bräunlich	rotbraun	—	entfärbt
F: lebhaft rot L: blaßrot	—	—	F: bräunlichrot L: blaßrot	beim Kochen entfärbt
F: gelber L: blaßscharlach	—	—	F: gelber L: orangegelb	beim Erwärmen hellbläulichkarmoisin
F: gelb L: hellorange	—	—	unverändert	beim Erwärmen bläulichrot
F: gelb L: gelb	—	—	F: wenig verändert L: hellscharlach	wenig berändert
F: gelb L: hellorange	—	—	F: wenig verändert L: hellrot	beim Erwärmen bläulichrot
gelb mit rotem Rand	F: violett L: violett	F: violett L: violett	—	entfärbt
gelb mit hellkarmoisin Rand	F: lebhafter L: hellrot	F: etwas dunkler	—	—

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
Orseilleersatz V (Wolle)	F: karmoisin L: karmoisin	dunkler	F: karmoisin L: hellkarmoisin	—
Orseilleersatz 3 VN (Wolle)	F: karmoisin L: karmoisin	dunkler	F: karmoisin L: hellkarmoisin	—
Orseillin 2 B (Wolle)	F: dunkelblau L: blau	keine Veränderung	F: violett	—
Orseillerot A (Wolle)	F: dunkelblau L: blau	—	F: violett	—
Orthocerise B (A) (Wolle)	F: etwas tiefer, dann feuerrot L: beim Verdünnen rosa	—	F: zinnoberrot	F: zinnoberrot
Palatinrot (Wolle)	F: tiefblau L: blau	wenig Veränderung	F: blauer	—
Palatinscharlach A (Wolle)	F: karmoisin L: fuchsinrot		F: dunkler L: rosa	
Phloxin (Wolle)	F: lebhaft orange; dann braungelb	langsam entfärbt	F: stumpfgelb	—
Ponceau 2 G (Wolle)	F: viel dunkler L: scharlach	keine Veränderung	L: rosa	
Ponceau R (Xylidinscharlach) (Wolle)	F: dunkler L: rosa	lebhafter	F: stumpfer L: rosa	—
Ponceau 2 R (Xylidinscharlach) (Wolle)	F: karmoisin L: karmoisin	wenig Veränderung	F: etwas dunkler L: rosa	—
Ponceau 3 R (Xylidinscharlach) (Wolle)	F: blauer L: bläulichscharlach	keine Veränderung	F: wenig Veränderung L: rosa	—
Ponceau 6 R (Wolle)	F: violett L: blauviolett	keine Veränderung	F: karmoisin L: rosa	—
Ponceau 10 RB (Wolle)	F: blau L: tiefgrünblau; beim Verdünnen karmoisin	wenig Veränderung	F: dunkelblauviolett	—
Ponceau S extra (Wolle)	F: blauer L: blau	keine Veränderung	F: braun L: schwach blau	—
Ponceau SS extra (Wolle)	F: rotorange L: rosa	—	F: gelber L: rosa	—
Rhodamin B (Wolle)	F: gelb; Farbe kehrt beim Verdünnen wieder L: gelb; beim Verdünnen rosa	lebhafter	F: orange; Farbe kehrt beim Verdünnen wieder	—
Rhoadmin 3 B (Wolle)	F: gelb; beim Verdünnen lebhaft rosa L: gelb; beim Verdünnen lebhaft rosa	lebhafter	F: orange; Farbe kehrt beim Verdünnen wieder	—
Rose bengale (Wolle)	F: rötlichbraun	langsam entfärbt	F: entfärbt	—
Rose bengale B (Wolle)	F: lebhaft orange; dann schmutzig gelb L: rötlichgelb	langsam entfärbt	F: entfärbt	—
Rosindulin 2 G (Wolle)	dunkelgrün	geringe Veränderung	braungelb	geringe Veränderung

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
gelb	F: hellmarron	F: marron	—	heller
gelb	F: marron	F: dunkelmarron	—	heller
schmutzig gelb mit blauem Rand	F: rotviolett L: schwach violett	F: rötlichviolett L: schwach violett	—	langsam entfärbt
gelb mit blauem Rand	F: stumpf karmoisin	F: bräunlichmarron	—	—
F: ziegelrot, dann gelb L: gelblich	L: rosa	F: braunstichiger	—	—
—	F: röter	F: braun L: hellbraun	—	beinah entfärbt
gelb mit orange Rand	F: heller	F: rotbraun	—	—
gelb	F: wenig verändert L: rosa	F: wenig verändert L: rosa	—	entfärbt
—	L: rosa	F: orangerot	—	—
gelb mit orange Rand	F: lebhafter	F: gelber	—	sehr langsam entfärbt
schmutzig gelb mit hellkarmoisin Rand	F: lebhafter L: rosa	F: orangerot	—	sehr langsam entfärbt
gelb	F: wenig Veränderung L: farblos	F: rotorange L: hellrot	—	sehr langsam entfärbt
gelb	L: rosa	F: braun	—	—
orange	L: rosa	F: violettbraun	—	entfärbt
gelb mit braunem Rand	F: blauer L: bläulichrosa	F: violett	—	karmoisin
gelb mit orange Rand	F: viel gelber	F: orange	—	—
gelb	F: etwas blauer L: farblos	F: blauer L: farblos	—	lebhafter
rot	F: etwas blauer	F: etwas blauer	—	scharlach
gelb	F: keine Veränderung	F: etwas dunkler	—	entfärbt
gelb	F: dunkler L: rosa	F: dunkler	—	entfärbt
gelb	geringe Veränderung	geringe Veränderung	—	braun

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
Roxamin (Wolle)	F: blauviolett L: violett	wenig Veränderung	F: blauer	—
Safrosin (Wolle)	F: schmutzig grüngelb L: gelb	langsam entfärbt	F: beinahe entfärbt	—
Salicinrot B (Wolle)	L: violettrot	keine Veränderung	rotbraun	schwach rötlich
Salicinrot 2 G (Wolle)	F: karminrot L: ,,	keine Veränderung	F: rotbraun L: schwach rot	keine Veränderung
Säurefuchsin (Wolle)	F: braungelb L: farblos; beim Verdünnen rosa	wenig Veränderung	F: viel heller L: rosa	—
Tuchrot B (By) (Wolle)	F: dunkelmarineblau L: blauschwarz	keine Veränderung	F: dunkelviolett	—
Tuchrot G (O) Wolle	F: violett L: tiefblau	keine Veränderung	F: dunkelrotviolett L: hellblau	—
Tuchrot 3 G (By) (Wolle)	F: dunkelmarineblau L: blauschwarz	keine Veränderung	F: dunkelviolett	—
Unionbordeaux (Wolle)	F: tiefblau L: beim Verdünnen rosa	—	F: viel dunkler	—
Walkrot R (Wolle)	F: tiefrotblau L: rotblau	etwas dunkler	F: bräunlichmarron	—
*Wollrot SB (O) (Wolle)	unverändert	—	F: scharlach L: farblos	—
*Wollrot SG (O) (Wolle)	F: purpur L: farblos	—	F: karmoisin L: farblos	—
XL-Säureeosin 3 B (R) (Wolle)	F: dunkelkarmoisin	—	F: dunkelkarkarmoisin; beim Verdünnen Farbe zurück L: beim Verdünnen rosa	—
Echtsäurephloxin A (Seide)	F: gelblich, beinahe entfärbt; beim Verdünnen kehrt die Farbe wieder	F: unverändert	F: gelblich; beim Verdünnen kehrt die Farbe wieder	F: unverändert
Säurerhodamin 3 R (Seide)	F: orange	F: unverändert	F: orange	F: unverändert
Alizarin (Baumwolle) (türkischrot)	F: wenig Veränderung L: gelbrot; beim Verdünnen gelb	keine Wirkung	F: orange bis hellgelb L: hellgelb	—
Azarin S (Baumwolle mit Alaunbeize)	F: fuchsinrot; beim Verdünnen rotgelb L: fuchsinrot; beim Verdünnen rotgelb	—	F: dunkelbraunrot	—
Fuchsin (Baumwolle; tanningebeizt)	F: bräunlichgelb L: gelb	F: dunkler und blauer L: farblos	F: gelb L: schwach gelb	—
Indulinscharlach (Baumwolle; tanningebeizt)	braunrot	keine Veränderung	grün	keine Veränderung

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
gelb mit blauem Rand	F: purpur	F: bräunlich-purpur	—	—
gelb	F: dunkler L: rosa	F: dunkler dann orange-rot	—	entfärbt
orange	keine Veränderung	rotbraun	—	beinah entfärbt
gelb	F: keine Veränderung L: schwach rötlich	rotbraun	—	entfärbt
gelb	F: entfärbt	F: entfärbt	—	wenig Veränderung
gelb mit dunkelpurpur Rand	F: karmoisin L: rosa	F: karmoisin	—	etwas blauer
schmutzig rot mit dunkelviolettem Rand	F: etwas dunkler	F: viel dunkler	—	—
gelb mit dunkelpurpur Rand	F: lebhafter	F: dunkler	—	—
orangegelb	F: wenig dunkler	F: brauner	—	—
orangerot	F: wenig Veränderung	F: röter	—	—
F: gelb L: hellgelb	—	—	F: hellscharlach L: farblos	beim Erwärmen entfärbt
F: orange L: hellorange	—	—	F: orange L: hellorange	beim Erwärmen entfärbt
F: dunkelkarmoisin	F: gelbrot L: gelbrot	F: gelbrot L: gelbrot	—	—
F: gelb	F: unverändert	F: unverändert	—	F: etwas heller rosa
F: gelb	F: etwas blaustichiger	F: etwas blaustichiger	—	F: wenig verändert
orange	F: keine Wirkung	F: violett L: violett	—	wenig Veränderung; beim Erhitzen entfärbt
orangerot	F: purpur	F: purpur	—	beim Erhitzen entfärbt
gelb	F: langsam entfärbt	F: beinahe ententfärbt	—	langsam entfärbt
braungelb	dunkler	dunkler	—	schwach violett

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
Neufuchsin (Baumwolle; tanningebeizt)	F: gelb L: ,,	F: dunkelmarron L: farblos	F: gelb L: schwach gelb	—
Pyronin G (Baumwolle; tanningebeizt)	gelb	geringe Veränderung	orange	geringe Veränderung
*Rhodamin CB (B) (Baumwolle mit essigsaurem Chrom)	F: dunkelorangegelb L: farblos	—	F: lebhaft orange L: blaßorange	—
*Rhodamin C (B) (Baumwolle mit essigsaurem Chrom)	F: lebhaft gelb L: ,, ,,	—	F: orangegelb L: ,,	—
Rhodamin 6 G (Baumwolle; tanningebeizt)	F: gelb; beim Verdünnen rosa L: gelb; beim Verdünnen rosa	heller	F: orangegelb; beim Verdünnen rosa	—
Rhodin BS (BF) (Baumwolle; tanningebeizt)	F: orange L: beim Verdünnen orange	—	F: ziegelrot; dann orange	—
Rhodin 3 G (BF) (Baum wolle; tanningebeizt)	F: orangegelb L: beim Verdünnen rötlichorange	—	F: ziegelrot dann orange	—
Safranin (Baumwolle) tanningebeizt	F: dunkelgrün L: hellgrün	F: blauer L: farblos	F: dunkelblau L: blau	—
*Algolbordeaux 3 B, Teig (By) (Baumwolle i. d. Hydrosulfitküpe gefärbt)	F: wenig verändert L: kastanienbraun	—	F: wenig verändert L: farblos	—
*Algolrot B Teig (By) (Baumwolle; i. d. Hydrosulfitküpe gefärbt)	F: bläulichpurpur L: purpur	—	F: röter L: farblos	—
*Algolscharlach G, Teig (By) (Baumwolle; i. d. Hydrosulfitküpe gegefärbt)	F: unverändert L: rötlich	—	F: unverändert L: farblos	—
*Benzoechtscharlach 7 BS (By) (Baumwolle)	F: unverändert L: farblos	—	F: dunkelbraun L: farblos	—
Benzopurpurin B (By) (Baumwolle)	F: tiefgrünblau L: blau	stumpfrot	F: oliv L: farblos	—
Benzopurpurin 4 B (By) (Baumwolle)	F: tiefblau L: blau	dunkelschiefer blau	F: lebhaft blau L: farblos	—
Benzopurpurin 10B (By) (Baumwolle)	F: indigoblau L: blau		F: blau L: farblos	—
Brillantgeranin B (Baumwolle)	blaugrün	dunkler	violett	dunkler
Brillantkongo R (Baumwolle)	F: tiefblau L: blau	stumpfer	F: olivbraun L: farblos	—
Brillantpurpurin R (Baumwolle)	F: tiefblau L: blau	stumpf violett	F: stumpf blau L: farblos	—

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
lebhaft gelb	F: langsam entfärbt	F: beinahe entfärbt	—	langsam entfärbt
rot	schwächer	fast farblos	—	orange
F: rötlichorange L: orange	—	—	unverändert	F: beim Erwärmen etwas blasser L: leicht purpur
F: purpur L: purpur	—	—	unverändert	F: beim Erwärmen blaßorange L: beim Erwärmen blaßorange
F: orange L: rosa	F: wenig Veränderung	F: gelber L: hellrot	—	heller
F: bräunlichrot L: rosa	—	F: rotstichiger	—	F: rotstichiger
F: karmin L: rosa	—	F: gelblichrot	—	F: wird langsam hellorange
rotblau; dann grün, zuletzt gelb	F: keine Veränderung	F: keine Veränderung	—	beim Erwärmen entfärbt
F: gelb L: gelb	—	—	F: unverändert L: farblos	beim Kochen unverändert
F: heller und röter L: hellrot	—	—	unverändert	wenig verändert
F: orange L: orange	—	—	F: unverändert L: farblos	F: beim Kochen unverändert L: farblos
F: orange L: hellorange	—	—	F: dunkler L: hellorange	F: dunkler L: farblos
hellbraun	F: wenig verändert L: rosa	F: gelber	—	entfärbt
gelb	F: wenig Veränderung	F: wenig Veränderung	—	entfärbt
gelb	F: wenig Veränderung	F: wenig Veränderung	—	entfärbt
violett	violetter	violetter	—	entfärbt
hellrot	F: keine Veränderung	F: etwas gelber	—	entfärbt
gelb	F: keine Veränderung L: schwach rosa	F: keine Veränderung	—	entfärbt

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
*Cibabordeaux B (I) (Baumwolle; i. d. Hydrosulfitküpe gefärbt)	F: braun L: braun	—	F: unverändert L: farblos	—
*Cibascharlach G (I) (Baumwolle; i. d. Hydrosulfitküpe gefärbt)	F: unverändert L: farblos	—	F: unverändert L: farblos	—
Croceinscharlach 3 B (Baumwolle und Wolle)	F: dunkelblau L: tiefblau	—	F: dunkelblau L: hellblau	—
Deltapurpurin 5 B (Baumwolle)	F: tief lebhaft blau L: blau	rötlichbraun	F: braunoliv L: farblos	—
Deltapurpurin 7 B (Baumwolle)	F: tiefgrünblau L: blau	brauner	F: braun L: farblos	—
*Diaminazoscharlach 4 B (C) (Baumwolle; entwickelt mit Naphtol)	F: wenig verändert L: blaßrot	—	F: unverändert L: farblos	—
*Diaminbrillantbordeaux R (C) (Baumwolle)	F: tiefblau L: farblos	—	F: tiefblau L: farblos	—
Diaminechtrot F (Baumwolle)	F: tiefrotblau L: blau	stumpfer	F: rotviolett L: farblos	—
*Diaminechtscharlach 4 BN und 6 BS (C) (Baumwolle)	F: unverändert L: farblos	—	F: unverändert L: farblos	—
*Diaminechtscharlach GG (C) (Baumwolle)	F: unverändert L: farblos	—	F: dunkler L: farblos	—
Diaminrosa GD (Baumwolle)	F: violettrot L: violettrot	keine Veränderung	F: keine Veränderung L: schwach violett	keine Veränderung
Diaminrot NO (Baumwolle)	F: tiefblau L: blau	stumpf violett	F: oliv L: farblos	—
Diaminscharlach B (Baumwolle)	F: blauviolett L: violett	wenig Veränderung	F: violett L: violett	—
*Dianilechtscharlach 4 BS (H) (Baumwolle)	F: dunkler L: rot	—	F: kastanienbraun L: farblos	—
*Dianilechtscharlach 6 BS (H) (Baumwolle)	F: violett L: violett	—	F: dunkler L: farblos	—
*Dianilechtscharlach 8 BS (H) (Baumwolle)	F: rötlichblau L: hellblau	—	F: rötlichbraun L: farblos	—
*Dianilechtscharlach RS (H) (Baumwolle)	F: purpur L: purpur	—	F: dunkelrot L: gelb	—

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
F: unverändert L: farblos	—	—	F: unverändert L: farblos	F: beim Kochen entfärbt L: farblos
F: unverändert L: farblos	—	—	F: unverändert L: farblos	beim Kochen unverändert
gelb mit blauem Rand	L: rosa	F: purpur	—	entfärbt
gelb	F: keine Veränderung	F: keine Veränderung	—	entfärbt
hellbraun	F: wenig Veränderung L: rosa	F: wenig Veränderung	—	entfärbt
F: heller L: blaßrot	—	—	F: heller L: blaßrot	beim Erwärmen wenig verändert
F: rötlichbraun L: farblos	—	—	unverändert	purpur
braun	F: wenig Veränderung	F: braun	—	zuerst stumpf purpur; dann langsam entfärbt
F: unverändert L: farblos	—	—	F: heller L: rot	F: beim Erhitzen hellrot bzw. entfärbt L: farblos
F: unverändert L: farblos	—	—	F: heller L: blaßrot	F: beim Kochen entfärbt L: farblos
orange	schwach violett	schwach violett	—	entfärbt
hellbraun	F: wenig Veränderung L: rosa	F: wenig Veränderung	—	entfärbt
karmoisin	F: orange	F: orange	—	entfärbt
F: kastanienbraun L: granatrot	—	—	F: kastanienbraun L: lachsrot	F: beim Kochen unverändert L: farblos
F: gelber L: gelb	—	—	F: dunkler L: gelblich	F: beim Kochen wenig verändert L: farblos
F: braun; dann entfärbt L: farblos	—	—	F: scharlach L: farblos	beim Erwärmen allmählich entfärbt
F: dunkler L: rot	—	—	F: dunkler L: lachsrot	beim Kochen unverändert

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
*Diazobrillantscharlach PR extra (By) (Baumwolle; diazotiert und mit β-Naphtol gekuppelt)	F: unverändert L: farblos	—	F: viel dunkler L: farblos	—
*Diazoechtrot 7 BL (By) (Baumwolle; diazotiert und entwickelt mit Entwickler A)	F: rötlichblau L: violett	—	F: violett L: blaßrot	—
*Direktscharlach B, 3 B, G, R (J) (Baumwolle)	F: blauer L: bläulichrot	—	F: unverändert L: farblos	—
*Duatolbordeaux B (C) (Baumwolle; Wolle)	F: blauschwarz L: farblos	—	F: blau L: farblos	—
Erika B (Baumwolle)	F: purpur L: violett	röter	F: röter L: farblos	—
Geranin 2 B (Baumwolle)	F: karmoisin L: rosa	wenig verändert	F: wenig verändert	—
Glycinrot (Baumwolle)	blauschwarz	blau	blau	blau
Hessisch Brillantpurpur (Baumwolle)	F: blau L: blau	wenig Veränderung	F: grau L: farblos	—
Hessisch Purpur N (Baumwolle)	F: grünblau L: grünblau	stumpf violett	F: blauviolett L: farblos	—
Janusbordeaux B (Baumwolle, Wolle und Seide)	blaugrün	keine Veränderung	blau	keine Veränderung
Janusrot B (Baumwolle, Wolle und Seide)	blaugrün	keine Veränderung	blau	keine Veränderung
*Indanthrenclaret B (B) (Baumwolle; Hydrosulfitküpe)	F: rötlichbraun L: rötlichbraun	—	F: unverändert L: farblos	—
*Indanthrenrot G Teig (B) (Baumwolle; Hydrosulfitküpe)	F: grün L: grün	—	F: unverändert L: farblos	—
*Indanthrenrot R (B). (Baumwolle; in Hydrosulfitküpe gefärbt)	F: dunkelrot L: braun	—	F: unverändert L: farblos	—
Kolumbiaechtrot F (A) (Baumwolle)	F: blauschwarz L: schmutzig violett	F: braun	F: violettschwarz	F: braunschwarz
Kongorot (Baumwolle)	F: tiefblau L: blau	blau	F: blau L: farblos	—
Kongorot 4 R (Baumwolle)	F: tiefblau L: blau	stumpf purpur	F: tiefblau L: farblos	—
Naphtylenrot (Baumwolle)	F: stumpfblau L: blau	stumpf violett	F: dunkelblaugrün L: farblos	—

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
F: dunkler L: farblos	—	—	F: unverändert L: farblos	F: beim Kochen heller L: farblos
F: blau L: blau	—	—	F: rötlichviolett L: rötlichviolett	F: beim Kochen orange L: farblos
F: unverändert L: blaurot	—		F: unverändert L: gelblichrot	F: beim Kochen entfärbt L: farblos
F: rötlichorange L: rötlichorange	—	—	F: rot L: farblos	beim Kochen entfärbt
hellrot	F: wenig Veränderung L: rosa	F: etwas blauer L: farblos	—	langsam entfärbt
wenig verändert	F: violett L: violett	F: violett	—	entfärbt
F: grüngrau; färbt schmutzig gelbgrün ab	lebhaft rot	lebhaft rot	—	entfärbt
braun	F: wenig verändert	F: wenig Verändert	—	entfärbt
braun	F: etwas röter L: rosa	F: wenig verändert	—	entfärbt
Baumwolle; schmutzig blau; dann rotbraun Wolle und Seide: schmutzig blau; dann braungelb	rotviolett	rötlichviolett	—	rotviolett
Baumwolle: schmutzig braunrot Wolle und Seide: blaugrün; dann braungelb	keine Veränderung	bläulichviolett	—	Baumwolle: rötlich Wolle und Seide: rotviolett
F: unverändert L: farblos	—	—	F: unverändert L: farblos	F: beim Kochen unverändert L: farblos
F: gelber L: farblos	—	—	F: unverändert L: farblos	F: beim Kochen unverändert L: farblos
F: unverändert L: farblos	—	—	F: unverändert L: farblos	F: beim Kochen unverändert L: farblos
F: dunkelbraun L: gelb	F: etwas tiefer	F: etwas tiefer	—	F: blauviolett
blau	F: unverändert	F: unverändert	—	entfärbt
orange	F: wenig verändert L: rosa	F: wenig verändert	—	entfärbt
olivgrün	F: wenig verändert	F: wenig verändert	—	entfärbt

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
*Oxaminechtrot F (B) (Baumwolle)	F: lebhaft rötlichblau L: lebhaft rötlichblau	—	F: matt rötlichblau L: farblos	—
*Oxaminrot 3 B (B) (Baumwolle)	F: blau L: farblos	—	F: purpur L: farblos	—
Paranitranilinrot (Baumwolle)	F: tieffuchsinrot; beim Verdünnen orangerot L: fuchsinrot; beim Verdünnen orangerot	unverändert	F: wenig verändert	—
Rhodamin S (Baumwolle)	F: gelb; beim Verdünnen rosa L: gelb; beim Verdünnen rosa	heller	F: orangegelb; beim Verdünnen rosa	—
*Rosanthren AW (I) (Baumwolle; diazotiert und mit β-Naphtol entwickelt)	F: bläulichpurpur L: bläulichpurpur	—	F: purpur L: farblos	—
Rosanthren B (I) (Baumwolle; diazotiert und gekuppelt mit β-Naphtol)	F: schwarz L: beim Verdünnen rosa	F: etwas dunkler	F: dunkelkarmin	F: dunkler
*Rosanthren GW (I) (Baumwolle; diazotiert und mit β-Naphtol gekuppelt)	F: karmoisin L: karmoisin	—	F: karmoisin L: farblos	—
*Rosanthren Pink (I) (Baumwolle; diazotiert und mit β-Naphtol entwickelt)	F: tiefblau L: lebhaft azurblau	—	F: purpur L: farblos	—
Rosanthren R (I) (Baumwolle; diazotiert und mit β-Naphtol gekuppelt)	F: dunkelkarmin L: beim Verdünnen gelblichrot	F: etwas dunkler	F: karmin L: farblos	F: etwas dunkler
*Rosanthren RW (I) (Baumwolle; diazotiert und mit β-Naphtol gekuppelt)	F: karmoisin L: karmoisin	—	F: bläulich karmoisin L: farblos	—
Rosazurin (Baumwolle)	F: tiefgrünblau L: grünblau	brauner	F: braunoliv L: farblos	—
Sorbinrot (Baumwolle)	lebhafter	geringe Veränderung	färbt rot ab und wird etwas brauner	geringe Veränderung
St.-Denis-Rot (Baumwolle)	F: dunkelkarmoisin L: karmoisin	wenig verändert	F: blauer L: farblos	—
Thiazinrot G (Baumwolle)	fuchsinrot	geringe Veränderung	fuchsinrot	geringe Veränderung
Thiazinrot R (Baumwolle)	braunrot	geringe Veränderung	violettrot	geringe Veränderung

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
F: tief orangebraun L: orange	—	—	unverändert	unverändert
F: grau mit Purpurstich L: farblos	—	—	unverändert	etwas blauer
F: karmoisin L: scharlach	F: wenig verändert	F: dunkelziegelrot	—	entfärbt
orangerot	F: wenig Veränderung L: rosa	F: heller	—	heller
F: bläulichkarmoisin L: farblos	—	—	unverändert	beim Erwärmen etwas heller
F: bräunlichrot	F: etwas heller	F: etwas gelbstichiger	—	F: dunkelkarmin
F: orangebraun L: gelblich	—	—	F: gelber L: farblos	unverändert
F: purpurbraun L: farblos	—	—	F: bräunlichpurpur L: farblos	beim Erwärmen hellbläulichrot
F: rötlichbraun L: scharlach	F: etwas heller	F: etwas dunkler	—	unverändert
F: orange L: hellgelb	—	—	unverändert	unverändert
hellbraun	F: unverändert	F: wenig verändert	—	entfärbt
gelbbraun	geringe Veränderung	braun	—	geringe Veränderung
wenig verändert	F: orangerot L: orangerot	F: orangerot L: hellorange	—	entfärbt
fuchsinrot	dunkler	dunkler	—	farblos
rot	violett	violett	—	farblos

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10 %HCl
*Thioindigorot B[1]), Teig (K) (Baumwolle; i. d. Hydrosulfitküpe gefärbt)	F: stumpfer und blauer L: farblos	—	unverändert	—
*Triazol-Bordeaux (O) (Baumwolle)	F: violettblau L: violettblau	—	F: rötlichblau L: farblos	—
*Vat Red (B) (Baumwolle; i. d. Hydrosulfitküpe gefärbt)	F: rot L: farblos	—	F: braun L: farblos	—
*Immedialbordeaux G (C) (Baumwolle)	F: schwarz L: dunkelpurpur	—	F: etwas heller und röter L: farblos	—
*Thiogenrubin O (H) (Baumwolle)	F: bläulichpurpur L: farblos	—	F: bläulichpurpur L: farblos	—
				Braune
Alizarinmarron (Wolle mit Chrombeize)	F: dunkelkirschrot L: tiefrot	dunkler	F: dunkler L: schmutzig braun	—
Anthracenbraun (Wolle mit Chrombeize)	F: röter L: braun	keine Veränderung	F: gelber L: hellbraun	—
*Anthracenchrombraun EB (C) (Wolle; nachchromiert)	F: unverändert L: farblos	—	F: etwas heller L: rosenrot	—
*Anthracenchrombraun 3 G (C) (Wolle; nachchromiert)	F: etwas heller L: farblos	—	F: dunkelbraun L: bräunlich	—
*Anthracenchrombraun SWN (C) (Wolle; nachchromiert)	F: unverändert L: farblos	—	F: dunkelrot L: mattrot	—
Anthracensäurebraun B (Wolle mit Chrombeize)	F: violettrot L: violettrot	keine Veränderung	F: dunkler L: schwach violettrot	keine Veränderung
*Chromechtbraun A (I) (Wolle; nachchromiert)	unverändert	—	unverändert	—
*Chromechtbraun BC (I) (Wolle; nachchromiert)	F: etwas röter L: farblos	—	F: etwas röter L: farblos	—
Dioxin (Wolle mit Chrombeize)	F: dunkelgrün L: grün	wenig verändert	F: dunkler L: hellbraun	—
*Domingoalizarinbraun B (L) (Wolle; nachchromiert)	F: lebhafter und blauer L: bläulichpurpur	—	F: blauer L: farblos	—

[1]) Zum Nachweis von Thioindigorot kann noch folgende Probe dienen. Schüttelt sich die Flüssigkeit rot und zeigt gelbe Fluoreszenz. (Alt, Färber-Z. **17**, 169, 185; Chem. C

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
unverändert	—	—	unverändert	unverändert
F: purpur L: purpur	—	—	unverändert	beim Erwärmen etwas heller
F: rot L: farblos	—	—	F: rot L: farblos	F: beim Erhitzen rot L: farblos
F: dunkelorange L: dunkelorange	—	—	F: gelblich-braun L: farblos	F: beim Erwärmen dunkelpurpur L: farblos
F: hellkarmoisin L: farblos	—	—	unverändert	beim Erwärmen blauer

Farben.

bräunlichgelb mit braunem Rand	F: dunkler	F: dunkler	—	—
dunkelorange	F: oliv bis schwarz L: farblos	F: oliv bis schwarz L: farblos	—	wenig Veränderung
F: viel heller L: dunkelbraun	—	—	F: unverändert L: farblos	F: beim Kochen hellrot L: hellrot
F: etwas heller L: gelb	—	—	F: etwas dunkler L: braun	beim Kochen entfärbt
F: rötlichbraun L: braun	—	—	F: unverändert L: farblos	beim Kochen wird die Farbe ganz abgelöst
dunkelgelbbraun	keine Veränderung	F: schwach rötlich L: schwach rötlichbraun	—	gelbgrün
F: gelber L: farblos	—	—	F: gelber L: farblos	beim Erwärmen etwas heller und röter
F: dunkel schokoladebraun L: farblos	—	—	unverändert	beim Erwärmen stumpf rötlichpurpur
—	F: dunkelgrün L: schwach rot	F: sehr dunkelgrün	—	—
F: orangebraun L: farblos	—	—	F: röter L: farblos	beim Erwärmen heller und röter

man den zu untersuchenden Stoff mit Benzol, Toluol oder Schwefelkohlenstoff, so färbt
1906, II, 286.)

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
Domingoalizarinbraun G (L) (Wolle; nachchromiert)	F: dunkelbraun	—	F: dunkler	—
Domingochrombraun B (L) (Wolle; nachchromiert)	F: schwarz	—	F: schwarz	—
*Eriochrombraun R (G) (Wolle; nachchromiert)	F: braun L: braun	—	F: braun L: farblos	—
Gambin (Wolle mit Chrombeize)	F: dunkelbraun L: hellbraun	röter	F: wenig verändert	—
*Monochrombraun G, Teig (By) (Wolle; nachchromiert)	F: röter und heller L: kastanienbraun	—	F: unverändert L: farblos	—
*Omegachrombraun G und P (S). (Wolle sauer gefärbt mit Bichromat nachbehandelt)	F: dunkelrot L: rot	—	F: gelber L: gelb	—
*Oxychrombraun V (O) (Wolle; nachchromiert)	F: unverändert L: farblos	—	F: heller L: rötlich	—
*Palatinchrombraun R (B) (Wolle; nachchromiert)	F: bläulichkarmoisin L: karmoisin	—	F: bläulichkarmoisin L: farblos	—
*Säureanthracenbraun RH extra (By)(Wolle; nachchromiert)	F: bordeaux L: farblos	—	F: bordeaux L: farblos	—
Tuchbraun (rötlich) (Wolle mit Chrombeize)	F: sehr dunkelviolett L: violett	viel dunkler	F: dunkelviolett	—
Alizarinbraun G (Wolle)	blau	geringe Veränderung brauner	F: schwarz L: rötlich	geringe Veränderung brauner
Alizarinrotbraun R (Wolle)	F: schwarz L: braunrot	keine Veränderung	F: schwarz L: schwach bräunlichrot	keine Veränderung
Anthracensäurebraun B (Wolle)	F: violettrot L: violettrot	keine Veränderung	F: rötlich L: violettrot	keine Veränderung
Bismarckbraun GG (Wolle)	F: purpur; Farbe kehrt b. Verdünnen wieder L: rotbraun	F: dunkler L: farblos	F: marron L: rot	—
Echtbraun (By) (Wolle)	F: rotviolett L: rotviolett	keine Veränderung	F: dunkelmarron L: rosa	—
Echtbraun (H) (Wolle)	F: blauer L: blau	keine Veränderung	F: dunkel karmoisin L: rosa	—
Echtbraun 3 B (Wolle)	F: dunkelblau L: rotblau	—	F: violett L: schwach violett	—
Echtbraun G (Wolle)	F: schmutzig braun L: rot	F: dunkler L: braun	F: schokoladebraun	—
Naphtylaminbraun (Wolle)	F: lebhaft blau L: blau	keine Veränderung	F: dunkler L: blau	—
Säurebraun G (Wolle)	F: schmutzig purpur L: purpur	lebhafter	F: dunkler L: schwach gelb	—

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
F: dunkelbraun; langsam heller	F: etwas heller	F: hellrötlichbraun	—	
F: schwarz; dann gelbbraun	F: dunkler		—	
F: braun L: farblos	—	—	F: unverändert L: farblos	beim Kochen hellbraun
bräunlichgelb	F: wenig verändert	F: gelber L: hellgelb	—	röter
F: unverändert L: farblos	—	—	F: heller L: braun	F: beim Kochen entfärbt L: farblos
F: röter L: rot	—	—	F: rot L: rot	F: beim Kochen karmoisin L: karmoisin
F: rot L: rot	—	—	F: rot L: rot	F: beim Erhitzen hellrot L: rot
F: karmoisin; dann bräunlichrot L: gelb	—	—	F: röter L: farblos	wenig verändert
F: tieforangebraun L: stumpf orangegelb	—	—	F: gelber L: farblos	beim Erwärmen hellbläulich karmoisin
dunkelrot mit dunkelviolettem Rand	F: dunkler	F: dunkler	—	wenig verändert
F: schwarz L: rotbraun	braunrot	braunrot	—	braun; langsam entfärbt
gelb	etwas röter	F: dunkler L: rot	—	langsam heller
gelbbraun	F: geringe Veränderung L: bräunlich	F: rotbraun L: rotbraun	—	grau
—	F: wenig verändert	F: brauner	—	heller
gelb mit marron Rand	F: gelber L: gelbbraun	F: stumpf scharlach	—	heller
gelb mit scharlach Rand	F: dunkler	F: dunkler	—	—
gelb mit orange Rand	F: karmoisin L: rosa	F: karmoisin	—	blauer
gelb mit marron Rand	—	—	—	heller
schmutzig gelb mit marron Rand	F: karmoisin L: karmoisin	F: bläulichkarmoisin L: farblos	—	wenig verändert
schmutzig gelb mit hellmarron Rand	F: lebhafter L: schwach braun	F: etwas dunkler	—	wenig verändert

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
Säurebraun R (Wolle)	F: dunkelviolett L: violett	keine Veränderung	F: dunkelviolett L: violett	—
Pegubraun (Seide)	kirschrot	keine Veränderung	braunrot	keine Veränderung
Baumwollbraun A (Baumwolle)	F: dunkelgrün	wenig Veränderung	F: dunkler L: farblos	—
Baumwollbraun N (Baumwolle)	F: blauschwarz L: grau	dunkler	F: dunkler L: hellbraun	—
Benzobraun B (Baumwolle)	F: dunkelpurpur	dunkler	F: dunkler L: hellbraun	—
Benzobraun G (Baumwolle)	F: dunkler L: grau	keine Veränderung	F: dunkelbraun L: hellbraun	—
Benzobraun NBR (Baumwolle)	F: dunkelblau L: stumpf blau	blauer	F: rotviolett L: farblos	—
Benzobraun 5 R (Alkalibraun (D1; Baumwollbraun R) (Baumwolle)	F: karmoisin L: karmoisin	wenig Veränderung	F: wenig Veränderung L: rosa	—
Benzonitrolbraun 2 R (Baumwolle)	violett	geringe Veränderung	geringe Veränderung	keine Veränderung
Benzonitroldunkelbraun N (Baumwolle)	violett	geringe Veränderung	geringe Veränderung	keine Veränderung
Benzoschwarzbraun (Baumwolle)	F: grauschwarz L: beim Verdünnen braun	wenig Veränderung	F: dunkelviolett; Farbe kehrt beim Verdünnen wieder	—
*Cibanonbraun B (I) (Baumwolle; Küpenfarbstoff)	F: rötlichbraun L: rötlichbraun	—	F: gelblichbraun L: farblos	—
*Cibanonbraun V (I) (Baumwolle; i.d. Hydrosulfitküpe gefärbt)	F: braun L: braun	—	F: unverändert L: farblos	—
*Diaminbraun MR (C) (Baumwolle mit Nitrazol C gekuppelt)	F: unverändert L: farblos	—	F: röter L: braun	—
Diaminbraun R (Baumwolle)	F: violett L: violett	—	F: schwarz	—
Diaminbraun V (Baumwolle)	F: dunkelrotblau L: rotblau	keine Veränderung	F: wenig Veränderung	—
Diaminbronze (Baumwolle)	blau	keine Veränderung	violettrot	keine Veränderung
*Diaminechtbraun G (C) (Baumwolle)	F: dunkelbraun L: rosa	—	F: grün L: rosa	—
*Diaminechtbraun R (C) (Baumwolle)	F: unverändert L: farblos	—	F: dunkelbraun L: farblos	—

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
grünlichgelb mit purpur Rand	F: scharlach L: rosa	F: lebhaft scharlach	—	beinahe entfärbt
bräunlichrot	keine Veränderung	keine Veränderung	—	gelblich
wenig verändert	F: keine Veränderung	F: keine Veränderung	—	entfärbt
dunkler	F: wenig Veränderung L: hellorange	F: wenig Veränderung	—	heller
dunkler	F: wenig Veränderung L: schwach braun	F: wenig Veränderung	—	heller
dunkler	F: wenig Veränderung L: schwach orange	F: wenig Veränderung	—	heller
wenig Veränderung	F: röter L: rosa	F: röter	—	heller
gelbbraun	F: keine Veränderung	F: wenig Veränderung	—	langsam entfärbt
braunrot	geringe Veränderung	geringe Veränderung	—	langsam gelb
F: heller L: braunrot	keine Veränderung	geringe Veränderung	—	langsam gelb
rotorange	F: wenig Veränderung	F: dunkler und röter	—	beinahe entfärbt
F: gelblichbraun L: gelblichbraun	—	—	F: unverändert L: farblos	F: beim Kochen unverändert
F: heller L: gelb	—	—	F: unverändert L: farblos	F: beim Kochen unverändert L: farblos
F: Farbe abgelöst L: dunkelrot	—	—	F: unverändert L: farblos	beim Kochen entfärbt
F: entfärbt L: hellrot	—	F: beim Erwärmen rot L: beim Erwärmen rot	—	in der Kälte violett; beim Erwärmen entfärbt
stumpf violett	F: wenig Veränderung	F: wenig Veränderung L: rosa	—	beinaho entfärbt
braunrot	dunkler	brauner		farblos
F: grün L: bräunlich	—	—	F: röter L: farblos	F: beim Kochen entfärbt L: farblos
F: olivgrün L: hellgrün	—	—	F: unverändert L: farblos	F: beim Kochen grünlich L: farblos

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10 %HCl
Diaminnitrazolbraun (Baumwolle)	F: dunkelrot L: dunkelkarminrot	keine Veränderung	rötlich	keine Veränderung
Diazobraun R extra (Baumwolle)	violettschwarz	keine Veränderung	färbt rötlich ab	keine Veränderung
Diphenylbraun (Baumwolle)	blau	röter	violett	röter
*Direktbraun 5 B (BF) (Baumwolle)	F: tiefblau L: farblos	—	F: stumpf bläulich purpur L: farblos	—
*Direktbraun gelblich, 3 GD (L) (Baumwolle)	F: tief violett L: tief violett	—	F: schwarzbraun L: farblos	—
Direktbraun N (R) (Baumwolle)	F: dunkelrotbraun	—	F: dunkelbraun L: rot; beim Verdünnen gelb	—
Direktbraun OOO (L) (Baumwolle)	F: blauschwarz	L: dunkelbraun	F: violettschwarz	F: dunkelbraun
*Direktdunkelbraun M (L) (Baumwolle)	F: tiefviolett L: tiefviolett	—	F: braunschwarz L: farblos	—
Hessischbraun 2 B (Baumwolle)	F: schmutzig blauviolett	stumpfer	F: mißfarbig	—
Janusbraun B (Baumwolle; Wolle; Seide)	grauschwarz	keine Veränderung	braunschwarz	keine Veränderung
Janusbraun R (Baumwolle; Wolle; Seide)	blauschwarz	keine Veränderung	blauschwarz	keine Veränderung
*Indanthrenbraun B, Teig (B) (Baumwolle)	F: unverändert L: farblos	—	F: unverändert L: farblos	—
*Indanthren-Copper R, Teig (B) (Baumwolle; i. d. Hydrosulfitküpe)	F: etwas heller L: hellrot	—	F: gelb L: farblos	—
Kolumbiabraun M (A) (Baumwolle)	F: braunschwarz L: braun	F: rotbraun	F: violettschwarz	—
Kongobraun G (Baumwolle)	F: dunkelviolett L: violett	wenig Veränderung	F: violett L: farblos	—
Kongobraun R (Baumwolle)	F: violett	gelber	F: blauviolett	—
Mikadobraun (Baumwolle)	F: violett L: violett	gelb	F: braun L: farblos	—
*Neu Alkalibraun D (Dl) (Baumwolle)	F: braun L: braun	—	F: wenig ververändert L: farblos	—
*Neu Alkalibraun 2 G (Dl) (Baumwolle)	F: unverändert L: farblos	—	F: unverändert L: farblos	—

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
braun	rötlich	rötlich	—	hellgelb
schmutzig braunrot	geringe Veränderung	geringe Veränderung	—	schwach gelb
violett	dunkler	brauner	—	farblos
F: rötlich purpur L: farblos	—	—	F: röter L: farblos	fast keine Änderung
F: karmoisin L: karmoisin	—	—	unverändert	unverändert
F: gelbbraun L: gelb	—	—	—	F: fleischfarben
F: violettschwarz	F: rotstichiger	F: etwas tiefer und rotstichiger	—	F: zuerst dunkel braun; dann rötlichorange
F: dunkelrötlichbraun; dann kirschrot L: farblos	—	—	keine Veränderung	keine Veränderung
—	F: wenig Veränderung	F: wenig Veränderung	—	entfärbt
schmutzig braun	färbt schwach rötlich ab	keine Veränderung	—	braungelb; fast farblos
B: blauschwarz; dann rotbraun W: blauschwarz; dann braungelb S: blauschwarz; dann grauschwarz	färbt ganz schwach ab	färbt schwach bräunlichrot ab	—	B: gelblich; fast farblos W: braunrot S: braunrot
F: unverändert L: farblos	—	—	F: unverändert L: farblos	F: beim Erhitzen unverändert L: farblos
F: gelb L: hellgelb	—	—	F: unverändert L: farblos	F: beim Kochen gelb L: farblos
F: violettschwarz L: hellviolett	F: etwas tiefer	F: dunkelrotbraun L: rosa	—	F: gelbstichigrot
dunkelviolett	F: röter	F: karmoisin L: karmoisin	—	entfärbt
rotviolett	F: heller	F: karmoisin	—	entfärbt
oliv	F: keine Veränderung	F: wenig Veränderung	—	entfärbt
F: wenig verändert L: hellbraun	—	—	F: wenig verändert L: hellbraun	F: beim Kochen entfärbt L: farblos
F: heller L: blaßrot	—	—	F: röter L: farblos	F: beim Erhitzen blaßrot L: farblos

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
*Oxaminbraun 3 G (B) (Baumwolle)	F: dunkelrot L: dunkelrot	—	F: braun L: farblos	—
Oxaminmarron (Baumwolle)	blau	geringe Veränderung	blau	keine Veränderung
Plutobraun R (Baumwolle)	violett	keine Veränderung	dunkler	keine Veränderung
Terrakotta F (Baumwolle)	dunkelrot	geringe Veränderung	rot	keine Veränderung
Thiazinbraun G (Baumwolle)	braunrot	keine Veränderung	braun	keine Veränderung
Thiazinbraun R (Baumwolle)	rot	keine Veränderung	braun	keine Veränderung
Toluylenbraun (Baumwolle)	F: dunkelviolett L: violett	grüner	F: dunkler L: rosa	—
*Triazolbraun SOOO (O) (Baumwolle)	F: purpur L: purpur	—	F: dunkelrötlichbraun L: farblos	—
*Immedialbraun BR (C) (Baumwolle)	F: stumpf schwärzlichpurpur L: farblos	—	F: bräunlichpurpur L: farblos	—
*Immedial Cutch BG (C) (Baumwolle)	F: dunkelpurpurbraun L: farblos	—	F: röter L: farblos	—
*Immedial Cutch BGG (C) (Baumwolle)	F: dunkler und röter L: stumpf rötlichbraun	—	F: stumpf rötlichbraun L: farblos	—
*Immedialdunkelbraun D konz. (Baumwolle)	F: wenig verändert L: gelblichbraun	—	unverändert	—
Immedialkatechu O (C) (Baumwolle)	F: gelbbraun	—	—	—
*Katigenrotbraun 6 R (By) (Baumwolle)	F: rötlichbraun L: rötlichbraun	—	F: rötlichbraun L: farblos	—
*Kyrogenbraun RB (B) (Baumwolle)	unverändert	—	unverändert	—
*Krygenrotbrau R (B) (Baumwolle)	F: braun L: braun	—	F: unverändert L: farblos	—
Pyrogenbraun D (I) (Baumwolle)	F: schwarz	F: etwas dunkler	F: dunkler	F: dunkler
*Pyrogenbraun G (I) (Baumwolle)	F: dunkler und stumpfer L: farblos	—	unverändert	—
Pyrogenbraun M (I) (Baumwolle)	F: etwas dunkler L: braun	F: unverändert	F: unverändert	F: unverändert
*Pyrogenbraun OR (I) (Baumwolle)	F: wenig verändert L: gelblichbraun	—	F: röter L: farblos	—
*Pyrogenbraun ORR (I) (Baumwolle)	F: mattgelblichbraun L: orangebraun	—	wenig verändert	—
*Pyrogen Cutch DG (I) (Baumwolle)	F: lebhafter und gelber L: farblos	—	F: unverändert L: farblos	—

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
F: braun L: farblos	—	—	F: lebhaft rot L: farblos	beim Kochen entfärbt
violett	keine Veränderung	rötlich abfärbend	—	farblos
braunrot	röter	röter	—	farblos
braunrot	geringe Veränderung	geringe Veränderung	—	langsam entfärbt
braunrot	röter; färbt gelb ab	röter	—	schwach gelblich
braunrot	röter; färbt gelb ab	röter	—	schwach gelblich
braun	F: keine Veränderung	F: wenig Veränderung	—	entfärbt
F: kastanienbraun, dann bläulichkarmoisin L: farblos	—	—	F: etwas röter L: farblos	beim Erwärmen etwas röter
F: viel gelber L: braun	—	—	F: wenig gelber L: farblos	unverändert
F: tief stumpf orangebraun L: bräunlich	—	—	unverändert	wenig verändert
F: lebhafter und gelber L: bräunlich	—	—	unverändert	wenig verändert
F: wenig verändert L: dunkelgelb	—	—	unverändert	wenig verändert
F: dunkelbraun	—	—	—	—
F: hellrötlichbraun L: rötlichbraun	—	—	F: hellrötlich-braun L: farblos	F: beim Kochen unverändert L: farblos
F: orangebraun L: farblos	—	—	F: gelblicher L: farblos	unverändert
F: orangebraun L: gelb	—	—	F: unverändert L: farblos	beim Kochen unverändert
F: dunkler	F: wenig verändert	F: wenig verändert	—	F: wenig verändert
F: orangebraun L: orangebraun	—	—	unverändert	unverändert
F: heller braun L: schwach gelblich	F: unverändert L: unverändert	F: unverändert	—	F: unverändert; dann etwas heller
F: röter L: orangegelb	—	—	F: etwas lebhafter L: farblos	beim Erwärmen röter
F: lebhaft orangebraun L: lebhaft orangebraun	—	—	unverändert	unverändert
F: orangebraun L: braun	—	—	F: gelber L: farblos	unverändert

Farbstoff	Konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	Konz. HCl	10% HCl
Pyrolbraun G (L) (Baumwolle)	F: heller L: beim Verdünnen hellbraun	—	F: heller	—
Schwefelbraun G (Baumwolle)	F: dunkelgelbbraun L: schwach gelblichbraun	F: unverändert	F: gelblichbraun	F: unverändert
Schwefelbraun 2 G (Baumwolle)	F: gelbbraun L: bräunlich	F: unverändert	F: heller gelblichbraun	F: unverändert
Schwefelkatechu G (A) (Baumwolle)	F: wenig verändert	F: etwas dunkler	F: wenig verändert L: sehr schwach rötlich	F: unverändert
Schwefelkatechu R (A) (Baumwolle)	F: wenig verändert	F: etwas dunkler	F: etwas dunkler L: rötlich	F: unverändert
*Thiogenkatechu R (H) (Baumwolle)	unverändert	—	unverändert	—
Thiokatechin I (Baumwolle)	brauner	keine Veränderung	dunkler	keine Veränderun
Thiokatechin S (Baumwolle)	lebhafter	keine Veränderung	geringe Veränderung	keine Veränderun
*Thioxinbraun 2 BG (O) (Baumwolle)	F: wenig verändert L: braun	—	F: wenig verändert L: farblos	—
*Thioxinbraun 2 BR (O) (Baumwolle)	F: gelblichbraun L: braun	—	F: unverändert L: farblos	—
*Thioxinbraun G (O) (Baumwolle)	F: braun L: braun	—	F: unverändert L: farblos	—
*Thioxinbraun 5 G (O) (Baumwolle)	F: gelb L: gelb	—	F: röter L: farblos	—
*Thioxinbraun R (O) (Baumwolle)	F: dunkler L: farblos	—	unverändert	—
*Thioxinbraun RG (O) (Baumwolle)	F: braun L: braun	—	F: röter L: farblos	—

Zur diagnostischen Charakterisierung von Schwefelfarbstoffen kann man nach A. Binz (Chem. Ind. 29, 295; Chem. Zentralbl. **1906**, II, 282) wie folgt verfahren. Man reduziert 3 g Farbstoff mit 3—5 g pulverförmigem Natriumhydrosulfit in 10 ccm kalter 9 proz. Natronlauge und schüttelt dann unter Kühlung mit überschüssigem Dimethylsulfat (ca. 8 ccm). Es tritt Alkylierung des Leukofarbstoffes ein. Die aus verschiedenen Schwefelfarbstoffen so erhaltenen alkylierten Leukokörper wie auch deren Oxydationsprodukte lassen sich leicht unterscheiden.

Um Schwefelfarben auf Baumwolle nachzuweisen, wird die Probe mit Zinnsalzlösung gekocht, wobei Schwefelwasserstoff entsteht. Das Auftreten von Schwefelwasserstoff kann aber zu Irrtümern führen, wenn die Baumwolle noch andere Schwefelverbindungen, wie Eiweiß, Ultramarin, Schwefeldioxyd (aus Bisulfit-Beizenfarbstoffen) oder Antichlor (Thiosulfat), enthält. Man geht jedoch vollkommen sicher, wenn

HNO_3 (s = 1,40)	NH_3 (s = 0,91)	10% NaOH	5% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
F: etwas dunkler	—	F: etwas heller	—	F: etwas heller
F: gelblichbraun L: schwach braun	F: unverändert	F: unverändert	—	F: hellgelbbraun
F: gelbbraun L: schwach gelblich	F: unverändert	F: etwas heller gelbbraun	—	F: hellbraun
F: wenig verändert	F: etwas heller	F: etwas heller	—	F: etwas heller
F: wenig verändert	F: etwas heller	F: etwas heller	—	F: unverändert
F: gelber L: hellbraun	—	—	F: gelber L: farblos	beim Erwärmen hellrötlichbraun
gelbrot	dunkler	dunkelbraun	—	schmutzig braun; dunkler
gelb	dunkler	etwas schwächer	—	fast farblos
F: gelber L: hellgelb	—	—	F: dunkler L: farblos	wenig verändert
F: gelber L: hellgelb	—	—	F: unverändert L: farblos	beim Kochen unverändert
F: röter L: gelb	—	—	F: unverändert L: farblos	unverändert
F: gelb L: farblos	—	—	F: gelb L: farblos	F: beim Kochen röter L: farblos
F: orangebraun L: hellbraun	—	—	unverändert	unverändert
F: röter L: gelb	—	—	F: wenig verändert L: farblos	beim Kochen unverändert

man die Baumwolle vorher 1—2 Minuten in 10 proz. Natronlauge kocht und dann allenfalls bei Gegenwart von viel Eiweiß (z. B. auf Druckkattun) noch ein Kochen mit verd. Salzsäure folgen läßt. Die ausgewaschene Probe wird dann in einem Reagenzglas mit einer Lösung aus 100 g Zinnsalz, 100 ccm Salzsäure und 50 ccm Wasser gekocht; die Mündung des Glases wird dicht mit Filtrierpapier überkappt, auf das 1 Tropfen Bleizuckerlösung getupft wird. Es bildet sich selbst bei hellen Färbungen von Schwefelfarben ein brauner Fleck, der indessen bei längerem Kochen durch die Salzsäure zum Verschwinden gebracht werden kann, weshalb langsam zu erhitzen ist. (A. G. Green, Journ. of Soc. Dy. and Col. **1907**, 23, 118; Chem.-Ztg. 31, Rep. 219; 1907).

Über die Untersuchung schwarz gefärbter Baumwolle macht C. M. Whittaker folgende Angaben (Zeitschr. f. Farben- und Textil-Chem. **1902**, 397):

A. Meienberg[1]) empfiehlt folgende Reaktionen für die Untersuchung einiger Schwefelfarbstoffe neben Anilinschwarz:

	Alkalisches Natriumsuperoxyd	Schwefelsäure konz.	Hydrosulfit	Zinnchlorid und Salzsäure	Gewascher Faser von vorhergeher Prüfung e wärmt und verdünnte Ammonia
Immedialschwarz V	L: nahezu farblos F: blauer	L: violettschwarz F: leicht löslich	Alle hellbraun, die Farbe kehrt beim Waschen vollständig wieder zurück.	F: hellbraun, nach dem Waschen violettschwarz	L: violett
Immedialschwarz G	L: schmutzig grün F: blauer	L: schwärzlichviolett F: leicht löslich		F: dunkelbraun, nach dem Waschen braunschwarz	L: nahezı farblos
Immedialschwarz FF	L: nahezu farblos F: blauer	L: violettschwarz bis bläulichviolett F: leicht löslich		F: hellbraun, nach dem Waschen violettschwarz	L: schwa violett
Vidalschwarz (alt)	L: hellgrün F: grün, viel heller	L: olivenschwarz F: spärlich löslich		F: dunkelbraun, nach dem Waschen dunkel olivengelb	L: nahezı farblos
St.-Denis-Schwarz	L: hellgrün F: olivengrün, nahezu entfärbt	L: olivschwarz F: spärlich löslich		F: dunkelbraun, nach dem Waschen olivenfarbig	L: schwäı lichblau
Halbwollschwarz	L: stumpf grünlichblau F: hellgrün, nahezu entfärbt	L: stumpf violettschwarz F: spärlich löslich		F: hellbraun, nach dem Waschen dunkel olivenfarbig	L: blau
Katigenschwarz	L: nahezu farblos F: nicht verändert	L: stumpf violettschwarz F: spärlich löslich		F: hellbraun, nach dem Waschen schwarz	L: farblos
Schwefelschwarz T	L: nahezu farblos F: nicht verändert	L: grünlichschwarz F: spärlich löslich		F: hellbraun, nach dem Waschen schwarz	L: farblos
Sulfanilinschwarz G	L: farblos F: blauer	L: violettschwarz F: leicht löslich		F: hellbraun, nach dem Waschen violettschwarz	L: violett
Eclipsschwarz B	L: hellbläulichgrün F: blauer, heller	L: blauschwarz F: eher spärlich löslich		F: hellbraun, nach dem Waschen olivschwarz	L: blau
Claytonechtschwarz BM	L: blaß schwärzlich F: eher heller, ohne Veränderung in der Färbung	L: schwarz F: schwach löslich		F: dunkelbraun, nach dem Waschen dunkelbraun	L: nahezı farblos
Anilinschwarz[2])	L: blaß bräunlich F: bräunlich	bräunlichschwarz		F: braunschwarz, nach dem Waschen schwärzlichpurpur	L: farblos

[1]) Journ. Soc. Dy. & Co. **1901**, 61; Leipziger Färber Ztg. **1901**, 240.

[2]) S. auch: Anilinschwarz usw. von Dr. E. Nölting und Dr. A. Lehne **1904**, 159.

Die mit Hilfe von substantiven Farbstoffen durch direkte Färbung erhaltenen schwarzen Töne bluten stark, wenn sie mit kochendem Wasser behandelt werden.

Das Blauholzschwarz ist beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure sehr leicht daran zu erkennen, daß es von der Faser abgezogen wird, wobei die saure Lösung eine orangerote bis rote, die Baumwolle selbst aber eine purpurne bis rotbraune Färbung annimmt; überschüssige Natronlauge verändert die saure Lösung nach Violett.

Die aus auf der Faser diazotierten und mit β-Naphtol oder dergl. entwickelten Azofarbstoffen gewonnenen schwarzen Färbungen werden durch Kochen mit Natriumhydrosulfit vollständig zerstört; Anilinschwarz und Schwarz aus Schwefelfarbstoffen werden hierbei nur vorübergehend entfärbt; beim Waschen mit Wasser kommt die ursprüngliche Farbe wieder zum Vorschein.

Die Ermittlung von Anilinschwarz, Schwefelschwarz und von mit Anilinöl überfärbtem Schwarz kann folgendermaßen geschehen:

Man erhitzt eine Chlorkalklösung von 3° Bé zum Kochen und legt in diese Lösung das zu untersuchende Muster hinein: Anilinschwarz wird hierbei nußbraun, ein mit Anilinschwarz übersetztes Schwefelschwarz gelb bis hellbraun und Schwefelschwarz selbst wird vollständig gebleicht.

Legt man die Baumwolle in konzentrierte Schwefelsäure, läßt die Faser verkohlen und verdünnt alsdann etwas mit Wasser, so zeigt eine hellgrüne Lösung die Gegenwart von Anilinschwarz, eine wasserhelle Lösung hingegen die Gegenwart von Schwefelfarbstoffen an.

Als Ergänzung macht F. Neurath (Zeitschr. f. Farben- und Textil-Chem. **1902**, 579) weitere Mitteilungen über Reaktionen auf schwarze Schwefelfarbstoffe, die anzustellen sind, sofern nicht ein mit Hilfe von substantiven Azofarbstoffen durch direkte Färbung erhaltenes Schwarz nachgewiesen wurde.

Die gefärbte Baumwolle wird mit verdünnter Natronlauge gekocht. Nimmt die alkalische Lösung eine graublaue bis stahlblaue Färbung an, so läßt dies auf ein Schwefelschwarz schließen.

Wird das mit weißer Baumwolle verflochtene Garn mit Schwefelnatrium gekocht, so färbt sich das weiße Garn an. (Diese Erscheinung, beim Kochen mit Schwefelnatrium zu bluten, zeigen sämtliche Schwefelfarbstoffe. Bei den meisten blauen Schwefelfarbstoffen jedoch wird der Farbstoff in Form seiner Leukoverbindung abgezogen; deren Lösung, auf Filtrierpapier ausgegossen, geht nach kurzer Zeit wieder in Blau über.)

Das Verfahren von E. Ristenpart (Färber-Ztg. **20**, 45; 1909 Chem.-Ztg. **33**, Rep. 151; 1909) ermöglicht die Unterscheidung, ob ein Blauschwarz auf Seide nach dem alten bewährten Beizverfahren mit holzessigsaurem Eisen erzeugt worden ist, oder ob eine minderwertige Ersatzmethode zur Anwendung kam. Nachdem man sich durch Veraschen von der Anwesenheit von Eisen überzeugt hat, erhitzt man 0,5 g eines Musterabschnittes mit 10—20 ccm 0,5 proz. wäßriger oder alkoholischer Salzsäure im Reagenzglase zum Kochen, gießt den salz-

sauren Auszug ab, kühlt, verdünnt mit destilliertem Wasser auf etwa das fünffache Volumen und versetzt mit Ferrocyankaliumlösung. Tritt keine Grün- oder Blaufärbung ein, so ist bei der Herstellung des Musters kein holzessigsaures Eisen verwandt worden. Liefert die Probe ein positives Ergebnis, so kann das nachgewiesene Eisen von holzsaurem Eisen herrühren. Es muß davon herstammen, wenn gleichzeitig Berlinerblau auf der Faser vorhanden ist. Die Prüfung auf Berlinerblau geschieht durch Behandlung der mit Wasser von Säure befreiten Seide mit Sodalösung, Ansäuern des Auszuges und Versetzen mit Eisenchlorid. Fällt die Prüfung auf Berlinerblau in negativem Sinne aus, so kann es sich nur um ein Pariserschwarz handeln. In diesem Falle versagen die einfachen chemischen Hilfsmittel, um festzustellen, ob das Eisen als holzessigsaures Eisen Verwendung gefunden hat. Man gelangt jedoch zum Ziele, wenn man das Muster etwa eine halbe Stunde bei Siedetemperatur in Blauholzseifenlösung einlegt. War mit holzsaurem Eisen gebeizt, so zeigt es nach dem Auswaschen und Trocknen, verglichen mit einem unbehandelten Strängchen der gleichen Ware, eine ins Grünschwarze spielende Färbung.

Über die Bestimmung der Art des auf Geweben gefärbten Schwarz macht L. Matos nachstehende Angaben (Leipz. Färber-Ztg. 58, 303; 1909; Zeitschr. f. angew. Chem. 22, 1777; 1909).

Anilinschwarz. Erhitzen einer Probe im Reagenzglase mit Zinnchlorürlösung: Die Färbung wird grünlich bis grünlichgrau; nach dem Waschen kehrt die Farbe an der Luft zurück, besonders rasch mit Kaliumbichromatlösung. Natriumhydrosulfit entfärbt; die Farbe kehrt durch Oxydation wieder.

Schwefelschwarz. Unterchlorigsaures Natron entfärbt dauernd.

Direktschwarz. Kochen mit 5 proz. Solvay-Soda: Die Färbung läuft oder wird abgezogen. Mit Zinnchlorür tritt Reduktion ein. Farbstoffbildung durch Oxydation erfolgt nicht. Mit unterchlorigsaurem Natrium erfolgt Braunfärbung.

Entwickelte Direktschwarz sind etwas schwierig mit Sicherheit nachzuweisen; die Prüfungen müssen in Gemeinschaft mit bekannten Färbungen eines Direktschwarz, eines Anilinschwarz und eines Schwefelschwarz gemacht werden.

Blauholzschwarz wird bekanntlich mit großer Sicherheit durch Kochen mit verd. Salzsäure an der auftretenden Rotfärbung erkannt.

Den Nachweis von Farbstoffen auf tierischen Fasern bespricht ausführlich A. G. Green (Fischer, Jahresber. **1905**, II, S. 503; J. Dyers (1905) 21, 236; Chem.-Ztg. 29, 363 1905). Sein Verfahren beruht auf dem verschiedenen Verhalten der Farbstoffe gegen Hydrosulfit und dem verschiedenen Verhalten der dabei entstehenden Reduktionsprodukte.

Von den durch Hydrosulfit entfärbten Wollfarbstoffen werden durch Einwirkung der Luft wieder hergestellt: Azine, Oxazine, Thiozine, Indigo; durch Oxydation mit Persulfat werden wieder hergestellt: Triphenylmethanfarbstoffe; nicht wieder hergestellt

werden: Nitro-, Nitroso- und Azofarbstoffe. Durch Hydrosulfit nicht verändert werden die Glieder der Pyron-, Akridin-, Chinolin- und Thiazol-Gruppen, sowie einige der Anthracengruppe.

Die meisten Anthracenfarbstoffe werden durch Hydrosulfit nicht entfärbt, sondern zu Braun verändert, das unter Einwirkung von Luft oder Persulfat wieder in die ursprüngliche Farbe übergeht.

In vielen Fällen ist die Reduktionsprobe auf der Faser deutlicher als bei Untersuchung von Farbstoffproben, weil die Leukoverbindungen an der Faser haften, während die Spaltungsprodukte, die bei der Reoxydation leicht störende Nebenreaktionen ergeben, abgespült werden können.

Die Reaktionen werden in Probiergläsern mit Stücken, die mit Flüssigkeit bedeckt sind, ausgeführt. Zum Abziehen kocht man zunächst zweimal 1 Minute mit 5 proz. Essigsäure, wodurch basische Farbstoffe und rote Holzfarbstoffe abgezogen werden. Alsdann kocht man zweimal 1 Minute mit 1 proz. Ammoniaklösung (1 ccm konz. Ammoniak auf 100 ccm Wasser) in Gegenwart von etwas weißer mercerisierter Baumwolle. Wird hierdurch viel Farbstoff abgezogen, ohne daß die Baumwolle gefärbt wird, so liegt in der Regel ein saurer Farbstoff vor. Wird wenig Farbstoff abgezogen und die Baumwolle gefärbt, so ist die Gegenwart eines Salzfarbstoffes anzunehmen; bleibt aber die Baumwolle ziemlich ungefärbt, so ist meistens ein Beizenfarbstoff (oder Chromierungsfarbstoff) vorhanden.

Betreffend die Einzelheiten des Arbeitsganges und die Untersuchung von Farbstoffen auf der pflanzlichen Faser (A. G. Green, Monit. scient. (4), 22, 23; Zeitschr. f. Farbenindustrie 7 (1908), 73) muß auf die Originalarbeit mit den zugehörenden Tabellen verwiesen werden.

Neuerdings veröffentlichen A. G. Green und G. H. Frank (Journ. of the Soc. of Dy. and Col. **1910**, 83) ihre Arbeiten über Reaktionen der Küpenfarbstoffe auf der Baumwollfaser. Die jetzt bekannten Küpenfarbstoffe sind Glieder von zwei Klassen chemischer Verbindungen:

a) Anthracenabkömmlinge (Indanthrene und die meisten Algolfarben). Deren Anwendung bedingt die Benützung stark alkalischer Bäder; sie kommen daher nur für Baumwollfärberei in Betracht.

b) Indigoidgruppe (Indigo-, Thioindigoderivate, Ciba- und Helindon-Farbstoffe). Zur Identifizierung dieser beiden Klassen und zur Unterscheidung ihrer einzelnen Glieder benützen die Verfasser folgende Reaktionen.

1. Die Faser wird zirka 1 Minute mit „Hydrosulfit X" gekocht. Die Indigoid-Farbstoffe werden zu farblosen oder hellgelben Leukoverbindungen reduziert, aus denen die ursprünglichen Farbstoffe allmählich durch Aussetzen an die Luft regeneriert werden. Bei gewissen roten Farbstoffen (Cibascharlach G, Algolscharlach G, Helindonscharlach S und Cibabordeaux B) durchläuft die Reoxydation zwei Stadien: zunächst bildet sich eine von der ursprünglichen verschiedene Farbe, erst dann die ursprüngliche.

Die Anthracenderivate geben dunkelgefärbte Reduktionsprodukte, die rasch zur ursprünglichen Farbe zurückoxydiert werden. Die charakteristische Nuance dieser Reduktionsprodukte kann oft zur Identifizierung dienen. Das „Hydrosulfit X" ist eine Lösung von Hydrosulfitformaldehyd, die durch Zusatz einer kleinen Menge von Anthrachinon aktiv gemacht wird. Zur Darstellung löst man 50 g Rongalit oder Hydrosulfit NF konz. in 125 ccm heißem Wasser, fügt 1 g präzipitiertes, fein zerriebenes und mit etwas der Rongalitlösung zu einer Paste gemischtes Anthrachinon hinzu, erhitzt die Mischung eine oder zwei Minuten lang auf 90°, verdünnt mit kaltem Wasser auf 500 ccm und versetzt schließlich mit 1½ ccm Eisessig.

2. Eine Probe des Materials wird in einem trockenen Reagenzglas erhitzt und durch Betrachtung des Reagenzrohres in seiner Längsrichtung gegen eine weiße Unterlage das allfällige Auftreten gefärbter Dämpfe im Innern des Zylinders konstatiert. Der Versuch bedingt einige Erfahrung; denn bei hellen Nuancen sind die Erscheinungen nicht immer sehr deutlich. Gefärbte Dämpfe deuten auf das Vorhandensein eines Indigoidfarbstoffes. Zwei Farbstoffe dieser Klasse, Cibagrün und Helindonbraun, die in festem Zustande sublimieren, zeigen jedoch diese Erscheinung nicht mehr auf der Faser.

3. Als ein nützliches Hilfsmittel zur Bestimmung der Produkte erweist sich das Verhalten der Proben zu konzentrierter Schwefelsäure.

In den nachstehenden Tabellen sind die Resultate der Untersuchungen zusammengestellt.

I. Gelbe und orange Farben.

	Handelsname	Bei der Reduktion mit Hydrosulfit X wird die Faser	Die Faser, im trocknen Reagenzrohr erhitzt, gibt	Mit konz. Schwefelsäure wird die Faser
Indigoide	Helindongelb 3 G	hell grünlichgelb	gelbe Dämpfe	scharlach, mit oranger Lösung
	Helindonorange R	farblos	orange Dämpfe	bläulichviolett, mit violetter Lösung
Anthracen-Derivate	Indanthrengelb G u. R	blau	keine Dämpfe	orange
	Indanthrenorange RT	brauner	do.	orangerot
	Indanthrengoldorange	unverändert	do.	blau, mit blauer Lösung
	Indanthrenkupfer	orange	do.	orange
	Anthraflavon G	orange	do.	kastanienbraun
	Algolgelb 3 G	brauner	do.	stärker gelb, mit gelber Lösung
	Algolgelb R	brauner	do.	hellbraun
	Algolorange R	brauner	do.	zuerst braun, dann grün
	Cibanongelb R	orangebraun	do.	kastanienbraun
	CibanonorangeR	braun	do.	bordeaux

II. Rote Farben.

	Handelsname	Bei der Reduktion mit Hydrosulfit X wird die Faser	Die Faser, im trocknen Reagenzrohr erhitzt, gibt	Mit konz. Schwefelsäure wird die Faser
Indigoide	Thioindigorot B	hellgelb, beim Exponieren wieder rot	rote Dämpfe	purpur, dann rasch grün, mit grüner Lösung
	Thioindigoscharlach	do.	do.	dunkelrotbraun
	Küpenrot B.A.S.F./B.	do.	do.	grün, mit grüner Lösung
	Helindonrot B	do.	do.	dunkelgrün, mit grüner Lösung
	Helindonrot 3 B	do.	do.	dunkelgrün, mit hellgrüner Lösung
	Helindonscharlach S	hellgelb, geht auf braun, dann auf Scharlach zurück	orangerote Dämpfe	lebhaft hellblau, mit blauer Lösung
	Helindonechtscharlach R	hellgelb, beim Exponieren wieder scharlach	rote Dämpfe	dunkelblau, mit bläulichvioletter Lösung
	Cibarot G	hellgelb, beim Exponieren wieder rot	rote Dämpfe	dunkelrötlichbraun
	Cibascharlach G	hellgelb, beim Exponieren kastanienbraun, dann scharlach	gelbe Dämpfe, rotes Sublimat	lebhaft hellgrün, mit grüner Lösung
	Cibabordeaux B	hell grünlichgelb, beim Exponieren grün, bläulichgrün, dann bordeaux	violettrote Dämpfe	rötlichviolett, mit grüner Lösung
	Algolrot 5 G	hellorange, geht auf rot zurück	rote Dämpfe	dunkleres Rot
	Algolscharlach G	hellgelb, geht auf orange und dann scharlach zurück	gelbe Dämpfe, rotes Sublimat	brauner
	Algole Pink R	hellgelb, geht auf rosenrot zurück	rote Dämpfe	dunkler rot
Anthracen-Derivate	Indanthrenrot	kastanienbraun	keine Dämpfe	violett
	Indanthrenclaret	braun	do.	blau
	Algolrot B	kastanienbraun	do.	kastanienbraun

III. Purpur und violette Farben.

Indigoide	Cibaviolett B u. R	farblos	violette Dämpfe	grünlichblau
	Cibaheliotrop	farblos	do.	bläulichviolett
	Algolbordeaux	hellorangebraun	rötl. Dämpfe	blau
Anthracen-Derivate	Indanthrenviolett R extra	kastanienbraun	keine Dämpfe	grün
	Indanthrenviolett RT	kastanienbraun	do.	röter bis kastanienbraun

IV. Blaue Farben.

	Handelsname	Bei der Reduktion mit Hydrosulfit X wird die Faser	Die Faser, im trocknen Reagenzrohr erhitzt, gibt	Mit konz. Schwefelsäure wird die Faser
Indigoide	Indigo	blaßgelb	violette Dämpfe	olivgrün
	Indigo MLB/2B, 4 B, 5 B u. 6 B	do.	do.	etwas grüner
	Indigo MLB/T	do.	do.	grüner
	Cibablau 2 B	blaß gelb	viol. Dämpfe	grüner
	Bromindigo FB	do.	do.	grüner
Anthracen-Derivate	Indanthren-blau GC	dunkler und eher grüner	keine Dämpfe	oliv
	Indanthren-blau GCD	dunkler blau	do.	oliv
	Indanthren-blau RC	kastanienbraun	do.	grün
	Indanthren-dunkelblau BO	rötlichbraun	do.	dunkler u. grüner
	Algolblau CF	unverändert	do.	hell olivbraun
	Algolblau K	dunkler, grünlich-grau	do.	olivbraun
	Algolblau 3 G	dunkler u. grüner	do.	olivgrün

V. Grüne Farben.

Indigoide	Cibagrün G	blaß orange	keine Dämpfe	blau, mit blauer Lösung
Anthracen-derivate	Indanthren-grün B	kastanienbraun	keine Dämpfe	purpurrot
	Indanthrenoliv	dunkelgrün	do.	dunkelbraun
	Algolgrün B	unverändert	do.	etwas grüner
	Leucoldunkel-grün B	kastanienbraun	do.	olivbraun

VI. Braune Farben.

Indigoide	Helindonbraun G	gelb	keine Dämpfe	lebhaft bordeaux
Anthracen-derivate	Indanthren-Marron	brauner	keine Dämpfe	hellbraun
	Indanthren-braun B	fast schwarz, oder sehr dunkel kastanienbraun	do.	ziemlich dunkler
	Algolbraun B	fast schwarz, oder sehr dunkel kastanienbraun	keine Dämpfe	dunkler
	Leucolbraun B	kastanienbraun	do.	unverändert
	Cibanonbraun B	unverändert	do.	blauer
	Cibanonbraun V	unverändert	do.	hellbraun

VII. Graue Farben.

Indigoide	Cibagrau G	farblos	violette bis bläulichgraue Dämpfe	grüner, dann orangerot
	Cibagrau B	farblos	violette bis bläulichgraue Dämpfe	blauer, dann orangerot
Anthracen-derivate	Indanthrengrau	ziemlich rötlicher grau	keine Dämpfe	braun

Zur Bestimmung von Farbstoffen auf der Faser empfiehlt E. Knecht (Fischer, Jahresber. **1905**, II, 503; J. Dyers **21**, 329) die Titration mit überschüssigem Titanchlorür ($TiCl_3$); der Überschuß wird mit einem Ferrisalz zurücktitriert. Vor dem Färben muß das Gewebe durch ein Thiosulfatbad (oder ein heißes Bad von verd. Salzsäure) von den Spuren von Chlor, die vom Bleichprozeß anhaften, befreit sein. Auch müssen die gefärbten Gewebe frei von Kupfer und Eisen sein. Man verwendet zur Ausführung des Versuches 1,5 g gefärbtes baumwollenes Gewebe, das man zuerst mit verd. Salzsäure und dann unter Luftabschluß in einer Kohlensäureatmosphäre mit einer Lösung von Titanchlorür kocht, von der 1 ccm 0,3 mg Eisen entspricht. Man kocht bis zum Verschwinden der Färbung, kühlt ab und titriert mit Eisenalaun zurück, wobei man als Indikator Rhodanammonium verwendet. Sämtliche Operationen werden in einer Kohlensäureatmosphäre ausgeführt.

Spektroskopische Untersuchung der Farbstoffe[1]).

Läßt man weißes Licht auf die Lösung eines Farbstoffes fallen, so wird bekanntlich ein Teil der Strahlen durch die Farbstofflösung absorbiert, ein anderer Teil hindurchgelassen. Zerlegt man das weiße Licht vorher durch ein Prisma in seine Komponenten und gelangt jetzt damit auf die Farbstofflösung, so findet Absorption der gleichen Strahlengattung statt; die absorbierten Strahlen werden im Spektrum ausgelöscht, und an deren Stelle treten mehr oder weniger scharf abgegrenzte dunkle Streifen auf. Man erhält ein Absorptionsspektrum. Intensität und Breite der Streifen werden wesentlich durch die Konzentration der Farbstofflösung und die Dicke der Schicht beeinflußt.

Die Absorption erstreckt sich zunächst auf die dem Farbstoff entsprechenden Komplementärfarben; es befinden sich daher im allgemeinen die Absorptionsstreifen grüner Farbstofflösungen im roten Felde, die der blauen im orangegelben Felde des Spektrums usw.

Nach der Beschaffenheit und Lage der Absorptionsstreifen kann auf den in der Lösung enthaltenen Farbstoff geschlossen werden.

Die Dunkelheit der Absorptionsstreifen nimmt allmählich zu und dann nach der entgegengesetzten Richtung wieder ab; sie haben somit im Querschnitt die Gestalt einer Kurve und können daher in Form

---

[1]) J. Formánek, „Spektralanalytischer Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe". Julius Springer, Berlin **1900**. — 2. Aufl., 1. Teil **1908** (unter Mitwirkung von E. Grandmougin). — Zeitschr. f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genußmittel **1899**, 260. — Zeitschr. f. Farben- u. Textilchem. **1902**, I, 289, 329, 505, 660; **1903**, II, 9, 45, 72, 95, 319, 369. — M. Schütze, Zeitschr. f. physik. Chem. **9**, 109. — C. Grebe, Zeitschr. f. physik. Chem. **10**, 673 (über Azofarbenspektra). — J. Pokorny, Bull. Soc. Ind. Mulh. **1902** v. 25. Juni. — Dr. H. Ley, Die Beziehungen zwischen Farbe u. Konstitution bei organischen Verbindungen. S. Hirzel, Leipzig **1911**, S. 14, 207 u. ff. — E. Grandmougin, „Zum spektroskopischen Nachweis einfacher Lackfarbstoffe auf der Faser", mit Tabellen über: I. Naphtolazofarben. II. Indigoide Küpenfarbstoffe. III. Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe (Chem.-Ztg. **34**, 1075; 1910). — F. H. Eijdam jun.: „Der spektroskopische Nachweis einiger Küpenfarbstoffe". (Chem. Weekbl. **1911**, Bd. 8, 333; Chem. Ztg. **35**, Rep. 336; 1911).

bogenförmiger Kurven graphisch dargestellt werden, wie dies folgende Figur zeigt [1]).

Diese Kurven bedeuten die Funktion der Wellenlänge; sie geben an, wie die Schwächung des Lichtes von dem roten zum violetten

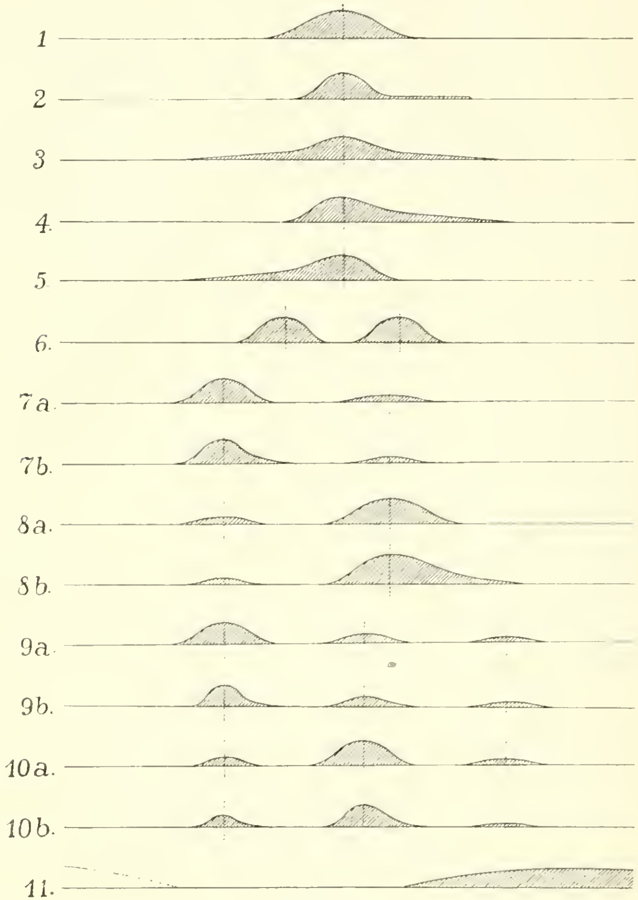


Fig. 53.

Ende in dem betreffenden Absorptionsstreifen fortschreitend zu- und abnimmt, und bei welcher Wellenlänge das Maximum der größten Verdunkelung liegt.

---

[1]) Siehe Formánek u. Grandmougin, „Untersuchung u. Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege". 2. Aufl., 1. Teil. 1908. Julius Springer. (S. 11.) — S. auch F. H. Eijdam (Chem. Weekblad 8, 123; Chem. Zentralbl. **1911**, I, 1344). Er schlägt vor, bei der Aufzeichnung von Absorptionsstreifen die Genauigkeit der Hartleyschen Darstellung mit der Anschaulichkeit der Formánekschen zu verbinden.

Befindet sich das Dunkelheitsmaximum in der Mitte des Absorptionsstreifens, so bezeichnet man diesen als symmetrisch, im anderen Fall als unsymmetrisch. Sind mehrere Streifen vorhanden, so unterscheidet man zwischen dem stärksten, dem Hauptstreifen (dunkelsten), und den Nebenstreifen. Die Nebenstreifen verschwinden bei zunehmender Verdünnung der Lösung früher als der Hauptstreifen.

Bei einheitlichen, künstlichen und den natürlichen Farbstoffen kommen elf Grundtypen an Formen vor (siehe Fig. 53). In verdünnten Lösungen sind[1]).:

1. Ein breiterer symmetrischer Streifen (z. B. Methylalkaliblau (G) in Wasser, Lichtblau spritl. (H) in Äthylalkohol, Violamin B (H) in Wasser).

2. Ein schmaler symmetrischer Streifen mit einem gleichmäßigen schwachen Schatten rechts, der bei starker Verdünnung der Lösung nicht sichtbar ist (Farbstoffe der Malachitgrünreihe).

3. Ein symmetrischer Streifen mit einem schwachen, allmählich nach rechts und links verzogenen Schatten (z. B. Azofuchsin (By) und Bordeaux G (By) in Wasser).

4. Ein Streifen allmählich nach rechts verzogen (z. B. Helvetiablau (G) in Wasser, Methylblau wasserl. (G) in Äthylalkohol).

5. Ein Streifen allmählich nach links verzogen (z. B. Naphtindon BB (C) in Wasser, Diphenblau B (A) in Wasser, Xylidinorange (t. M) in Wasser).

6. Zwei nahe aneinander liegende gleiche oder fast gleiche Streifen (z. B. Brillantsulfonrot B (S) in Äthylalkohol, Chromotrop 2 R (H) in Äthylalkohol, Naphtolblau G (C) in Äthylalkohol).

7. Ein starker Streifen (Hauptstreifen) und ein schwacher Streifen (Nebenstreifen) rechts, und zwar

a) symmetrische Streifen (z. B. Krystallviolett (H), Fuchsin in Wasser oder Rhodamin B (B) in Wasser), oder

b) unsymmetrische Streifen (z. B. Methylenblau oder Kapriblau in Wasser, Pyronin B (L) in Wasser, Rose bengale in Äthylalkohol oder Xylenrot B (S) in Wasser).

8. Ein starker Streifen und ein schwacher Streifen links, und zwar

a) symmetrische Streifen (z. B. Säureviolett 6 B (J) oder Guineaviolett 4 B (A) in Wasser, Azoeosin (By) in Wasser und Alkohol, Ponceau 3 R (H) in Wasser);

b) unsymmetrische Streifen (z. B. Neumethylenblau N (C) oder Nilblau BB (B) in Wasser).

9. Neben einem starken Streifen zwei schwächere Streifen rechts, und zwar

a) symmetrische Streifen (z. B. Prune pure (S) in Wasser, Alizarincyaningrün G (By) in Alkohol, α Amidoalizarin in Alkohol mit alkoholischer Kalilauge versetzt);

[1]) S. l. c. S. 12, 13 u. 14.

b) unsymmetrische Streifen (z. B. Rose Magdala in Alkohol 1 : 4 = Diaminoanthrachinon in Alkohol, Purpurin in Alkohol mit alkoholischer Kalilauge versetzt).

10. Zwei schwache Streifen zu beiden Seiten eines starken Streifens, und zwar

a) symmetrische Streifen (z. B. Neublau R in Wasser, α-Amidoalizarin in Alkohol, Alizaringrün S (H) in Wasser und Alkohol, Rosindulin 2 G (K) in Alkohol, Azokarmin G (B) in Alkohol, Aporhodaminchlorhydrat in Alkohol);

b) unsymmetrische Streifen (z. B. Alizarin in Alkohol, versetzt mit alkoholischer Kalilauge).

11. Einseitige Absorption im Blau und Violett (z. B. Naphtolgelb (H) oder Auramin in Wasser) oder einseitige Absorption im Rot (z. B. Bindschedlers Grün in Wasser), schließlich einseitige Absorption im Rot und Violett (z. B. Naphtolgrün (C)).

Die älteren Bestrebungen zur Anwendung der spektroskopischen Methode für die Untersuchung von Farbstoffen von Pabst und Girard (Agenda du chimiste 1886), Brewster, Vogel [1]) u. a. m. hatten nur bescheidenen Erfolg. Die Ursache lag zum Teil in der ungeeigneten Einrichtung der Spektroskope, zum Teil in der Unvollkommenheit der Methode und im Fehlen eines einheitlichen Systems. Die Lage der Absorptionsspektren wurde nur annähernd und nicht in Wellenlängen angegeben. Es ist das Verdienst Formáneks, Methode und Apparate vervollkommnet und auf Grund eines ausgedehnten Versuchsmateriales einen systematischen Untersuchungsgang ausgearbeitet zu haben.

Die Formáneksche Methode beruht auf folgenden Grundsätzen:

1. Die Absorptionsspektren einheitlicher Farbstoffe sind nicht willkürlich gestaltet; sie zeichnen sich vielmehr durch bestimmte Formen aus, deren Anzahl begrenzt ist, und die jeder Farbstoffklasse eigen sind.

2. Jeder einheitliche Farbstoff in Lösung liefert einen oder mehrere Absorptionsstreifen, deren Beschaffenheit und Lage im Spektrum sich hauptsächlich nach der Konstitution des Farbstoffes richtet, in zweiter Linie von dem verwendeten Lösungsmittel bzw. von der Konzentration der Lösung gesetzmäßig abhängt.

3. Die Absorptionsspektren der Farbstofflösungen werden durch verdünnte Säure oder durch Alkali oft charakteristisch verändert.

Die Farbstoffe werden nach der Farbe und der Form ihrer Absorptionsspektren in einzelne Gruppen und Untergruppen geteilt. Für die Einteilung in Gruppen sind maßgebend die Unterschiede in den Formen der Absorptionsspektren einzelner Farbstoffklassen; zur näheren Charakterisierung einzelner Farbstoffe dienen die Unterschiede in den Lagen der Absorptionsstreifen der Farbstoffe im Spektrum sowie ihr Verhalten gegen Säure oder Alkali.

Die Farbe der in Lösung vorhandenen Farbstoffe kann nach der Lage der Absorptionsstreifen annähernd bestimmt werden mit Hilfe

[1]) H. W. Vogel, Praktische Spektralanalyse irdischer Stoffe, 1889.

der folgenden Tabelle, die die Einteilung des Spektrums nach den farbigen Feldern und den ihnen entsprechenden Farbstoffen zeigt [1]).

Farbiges Feld	Wellenlänge	entsprechende Farbstoffe
Rot	723—629	grüne und blaugrüne
Orange	629—585	blaue und blauviolette
Gelb	585—575	violette und rotviolette
Grün	575—485	violettrote, rote und gelbrote
Blau	485—455	orangegelbe
Indigo	455—424	gelbe
Violett	424 ab	

Zur Bestimmung eines unbekannten Farbstoffes löst man etwas davon in Wasser, Äthyl- oder Amylalkohol, wenn nötig unter Zusatz von Säure oder Alkali, und beobachtet die Lösung bei verschiedenen Konzentrationen in gewöhnlichen Reagenzgläsern mit einem Spektroskop von geeigneter, nicht zu großer Dispersion, das mit einem symmetrischen Spalte und einer Wellenlängeskala versehen oder auf Wellenlängen tariert ist; es muß feine Messungen (bis auf 0,1 m μ) im Spektrum gestatten. Diesen Bedingungen entsprechen die für Farbstoffuntersuchungen eingerichteten Spektroskope von A. Krüß in Hamburg, Schmidt & Haensch in Berlin, Gustav Meißner in Berlin; das Gitterspektroskop von C. Zeiß in Jena zeigt die Wellenlängen unmittelbar an. Für technische Zwecke genügen häufig die zuerst von John Browning in London konstruierten Taschenspektroskope, die zweckmäßig mit einem Vergleichsprisma versehen sind, da es ohne ein solches schwierig ist, die Stellung der Absorptionsstreifen zu bestimmen. Die Taschenspektroskope haben vor allem die große Bequemlichkeit des geradlinigen Sehens. Für bequemeren Gebrauch dieser hat H. Vogel ein sehr praktisches Stativ konstruiert. In Ermanglung eines solchen hilft man sich dadurch, daß man das Spektroskop in einen gewöhnlichen Bürettenhalter spannt und die zu untersuchenden Flüssigkeiten in Reagenzgläsern oder in Fläschchen mit parallelen Wänden vor dem gegen ein Fenster gerichteten Spalt befestigt. Man stellt die Spalt- und Fernrohrverschiebung derart, daß die Fraunhoferschen Linien im zerstreuten Tageslicht scharf und deutlich hervortreten. Dabei ist das Vergleichsprisma so zu dirigieren, daß man im Gesichtsfelde scheinbar ein einziges, durch eine dunkle Querlinie in zwei gleiche Hälften geteiltes Spektrum erblickt.

Es wird so die Form des Absorptionsspektrums und somit die Gruppe bestimmt, in die der Farbstoff gehört. Darauf ermittelt man mittels der am Spektroskop angebrachten Meßvorrichtung die Lage des Absorptionsstreifens bzw. der Absorptionsstreifen. Zu diesem Zwecke wird die Lösung stark verdünnt, bis die Streifen möglichst schmal, aber doch noch deutlich hervortreten.

Darauf teilt man die Lösung in drei Teile, fügt zum ersten einige Tropfen verdünnter Mineralsäure (Salz-, Salpeter- oder Schwefel-

[1]) Formánek, Bd. I, S. 19.

säure. (1 : 3), zum zweiten verdünntes Ammoniak (1 : 4), zum dritten verdünnte Kalilauge (1 : 10; alkoholische Kalilauge für alkoholische Farbstofflösungen.) und beobachtet die Veränderung der Farbe der Lösung sowie die Veränderung des Absorptionsspektrums.

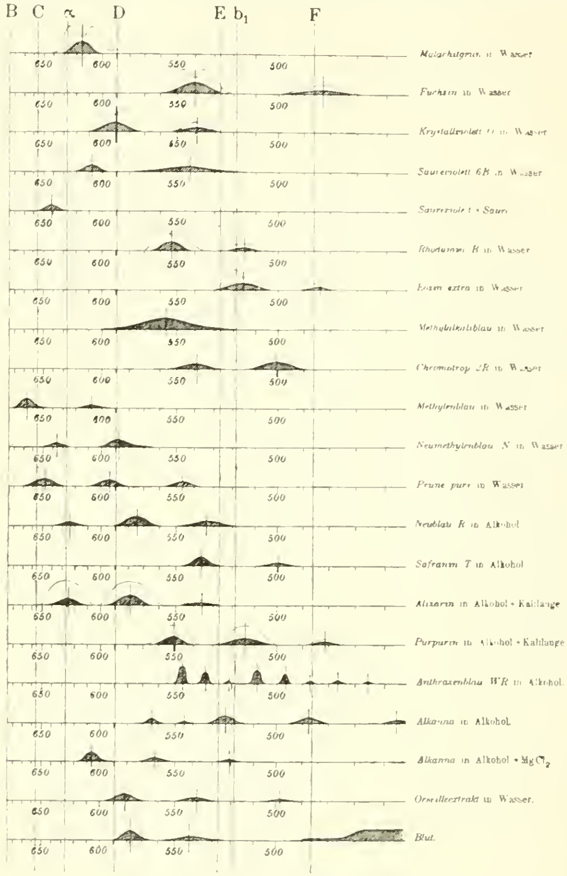


Fig. 54.

Die Beobachtung der Absorptionsspektren darf nur im halbverdunkelten Zimmer geschehen, da sonst etwa vorhandene schwache Absorptionsstreifen leicht übersehen werden.

Will man das Absorptionsspektrum bloß beobachten, so muß der Versuch bei verschiedener Konzentration in gleicher Schichtendicke durchgeführt werden; nur dadurch sind Farbstoffe verschiedener Klassen nachzuweisen. Zum Zwecke der Messung der Lage der Absorptionsstreifen ist aber die Lösung so weit zu verdünnen, daß jene noch gut sichtbar sind, bei weiterer Verdünnung jedoch aus dem Spektrum zu verschwinden anfangen würden. Nur bei dieser

Grüne Farbstoffe.[1])

Farbstoff	In Wasser			In Äthylalkohol		
	neutral	Säure	Kalilauge	neutral	Säure	Kalilauge
Malachitgrün[2]) [H]*	616,9	allmählich entfärbt	entfärbt	621,0	nicht verändert	entfärbt
Brillantgrün [H]	622,9	gelb	entfärbt	626,8	nicht verändert	entfärbt
Lichtgrün SF bl. [B]	627,1	geschwächt	allmählich entfärbt	629,4	nicht verändert	entfärbt
Neusolidgrün 3 B [J]	629,4	geschwächt	allmählich entfärbt	634,4	nicht verändert	entfärbt
Lichtgrün SF gelb [B]	632,7	geschwächt	allmählich entfärbt	633,1	nicht verändert	entfärbt
Blaue Farbstoffe.						
Cyanol [C]	612,0	gelbgrün	mehr blau 603,0	608,7	610,2	gelb
Eriocyanin A [G]	613,8	grün 634,8	nicht verändert	606,9	nicht verändert	nicht verändert
Cyanin B [H]	628,8	grünlichgelb	620,1	616,2	nicht verändert	teilweise entfärbt
Erioglaucin A [G]	630,1	grün	nicht verändert	627,1	nicht verändert	grün
Patentblau A [H]	636,0	grün	626,8	628,2	630,1	621,0
Methylviolett B [By]	**584,5** 533,0	blaugrün 623,5	entfärbt	**584,5** 539,5	nicht verändert	entfärbt
Kristallviolett O [H]*	**590,5** 539,5	grün 630,5	allmählich entfärbt	**591,1** 544,5	nicht verändert	entfärbt
Äthylviolett [J]	**596,0** 545,5	grün 639,0	nach läng. Stehen entfärbt	**596,0** 550,5	nicht verändert	entfärbt
Säureviolett 6 B [A]*	**607,5** 542,5	grün 640,4	allmählich entfärbt	**603,0** 552,6	nicht verändert	entfärbt
Methylalkaliblau [G]*	556	541,5	blauviolett	597,4	Farbe und Absorpt. verstärkt	rot
Helvetialblau [G]	610,2	nicht verändert	rot	622,3	nicht verändert	rot
Viktoriablau R [B]	**614,7** 557,0	grün 632,1	entfärbt	628,5 565,5	nicht verändert	orangegelb
Viktoriablau B [H]	**618,6** 567,0	teilweise entfärbt	rosarot	623,9 584,0	nicht verändert	rosarot
Capriblau GON [By]	**664,8** 606,3	teilweise entfärbt	nicht verändert	656,6 600,2	nicht verändert	entfärbt

[1]) In der Tabelle wird die Lage der Absorptionsstreifen (d. i. ihr Dunkelheitsmaximum) in der wässerigen und alkoholischen Lösung in Wellenlängen angegeben, wobei die fettgedruckte Zahl den Hauptstreifen bedeutet.

Ferner ist die Veränderung, welche die Farbstofflösung nach Zusatz von Säure oder Alkali erfährt, angeführt.

[2]) Die typischen Farbstoffe sind in der Tabelle mit einem Stern bezeichnet.

Farbstoff	In Wasser neutral	In Wasser Säure	In Wasser Kalilauge	In Äthylalkohol neutral	In Äthylalkohol Säure	In Äthylalkohol Kalilauge
Methylenblau [H]*	**667,4** 608,4	nicht verändert	nicht verändert	657,4 602,1	nicht verändert	entfärbt
Thioninblau GO [H]	**670,0** 612,1	nicht verändert	nicht verändert	**658,7** 603,9	nicht verändert	allmählich entfärbt
Neumethylenblau GG [C]	**660,0** 603,5	nicht verändert	teilweise entfärbt	656,3	nicht verändert	teilweise entfärbt
Neumethylenblau N* [C]	**587,0** 636,4	nicht verändert	violett	630,8	nicht verändert	rosarot
Nilblau BB [B]	**599,0** 655,2	rotviolett	rosarot	652,9	nicht verändert	rosarot
Neublau R [By]* (Meldolablau)	620,1 **572,0** 531,2	nicht verändert	gelb	623,0 **574,5** 533,0	nicht verändert	gelb
Gallocyanin F [B]	633,7	violettrot 547,5 509.5	teilweise entfärbt	583,2	rotviolett **552,6** 597,5 511,2	entfärbt
Prune pure [S]*	**649,0** 593,5 546,5	violettrot 543,5 504,0	violett	610,2	violettrot **547,5** 592,2 508,8	violettrot teilweise entfärbt

Rote Farbstoffe.

Farbstoff	In Wasser neutral	In Wasser Säure	In Wasser Kalilauge	In Äthylalkohol neutral	In Äthylalkohol Säure	In Äthylalkohol Kalilauge
Parafuchsin [H]	**540,3** 483,7	allmählich entfärbt	allmählich entfärbt	**549,5** 499,2	nicht verändert	orangegelb entfärbt
Diamantfuchsin* [B]	**544,5** 486,4	575,7 allmählich entfärbt	allmählich entfärbt	**552,4** 500,8	nicht verändert	orangegelb entfärbt
Säurefuchsin [H]	**546,5** 489,2	nicht verändert	entfärbt	**554,8** 502,4	nicht verändert	gelb allmählich entfärbt
Eosin extra [H]*	**516,0** 482,5	entfärbt	nicht verändert	**529,2** 490,5	entfärbt	**523,5** 487,5
Erythrosin [H]	**522,2** 487,1	entfärbt	nicht verändert	**533,9** 493,4	entfärbt	**527,6** 489,9
Phloxin [H]	**529,4** 492,0	entfärbt	nicht verändert	**541,1** 501,5	entfärbt	**540,0** 500,5
Eosin bl. [S] Phloxin [H]	**537,3** 498,5	entfärbt	nicht verändert	**549,9** 509,5	entfärbt	**548,9** 508,7
Rose bengale G [H]	**538,1** 499,5	entfärbt	nicht verändert	**548,7** 508,0	entfärbt	**547,5** 507,1
Rose bengale 3 B [H]	**547,7** 507,3	entfärbt	nicht verändert	**558,1** 516,1	entfärbt	nicht verändert
Rhodamin 6 G [B]	**526,2** 487,8	nicht verändert	nicht verändert	**529,4** 491,3	Farbe unverändert **530,7** 493,4	Absorpt. schwächer 524,9
Irisamin G [C]	**533,7** 497,3	534,0 497,7	nicht verändert	**531,3** 494,8	**534,8** 496,2	rot, Absorpt. geschwächt 526,7 490,6

Farbstoff	In Wasser			In Äthylalkohol		
	neutral	Säure	Kalilauge	neutral	Säure	Kalilauge
Rhodamin B [By]*	**552,6** 514,6	**557,0** 516,8	nicht verändert	**543,5** 505,6	**553,5** 513,9	nicht verändert
Rhodamin 3 B [B]	**557,0** 516,3	**559,2** 516,8	nicht verändert	**551,9** 512,8	**555,9** 515,2	546,5 509,6
Xylenrot [S]	**565,8** 523,6	nicht verändert	nicht verändert	**555,7** 514,4	nicht verändert	**557,0** 513,3
Safranin T extra [B]*	529,4 497,7	nicht verändert	nicht verändert	**535,9** 499,2	nicht verändert	violett
Azokarmin G [B]	**498,5** 537,5 467,5	nicht verändert	violett	**500,0** 537,5 468,8	orangerot 499,2 468,1 541,5	nicht verändert
Rosindulin 2 G [K]	**499,8** 538,5 468,8	orangegelb 498,5 536,6 468,1	nicht verändert	**498,5** 536,6 468,1	orangegelb 500,0 469,5 537,5	nicht verändert
Violamin B	541,5	violett	Absorpt. schwächer	532,0	violett 554,8	karminrot
Brillantsulfonrot B [S]	538,5 502,4	nicht verändert	orangerot	543,5 506,4	nicht verändert	gelbrot
Chromotrop 2 R [M]*	**501,6** 539,5	nicht verändert	gelbrot	**507,5** 545,5	nicht verändert	orangerot
Azoesein [By]	504,0 545,5	nicht verändert	orangegelb	**542,5** 504,5	nicht verändert	orangegelb

Orangegelbe und gelbe Farbstoffe.

Farbstoff	Wasser neutral	Wasser Säure	Wasser Kalilauge	Alkohol neutral	Alkohol Säure	Alkohol Kalilauge
Xylidinorange [t. M]	490,0	nicht verändert	gelblich	530,3 494,0	nicht verändert	gelb
Akridingelb [L]	457,0	Fluoreszenz verschwindet Trübung	wie bei Säure	463,3	nicht verändert	teilweise entfärbt
Benzoflavin [O]	458,0	nicht verändert	teilweise entfärbt	468,0	nicht verändert	teilweise entfärbt
Akridinorange NO [L]	494,4 463,9	rötlich Fluoreszenz schwächer	gelb	**490,9** 459,5	nicht verändert	gelb Fluoreszenz verschwindet
Metanilgelb [A]	ein- seitige Ab- sorpt. im Blau	karminrot 534,0 [495]	nicht verändert	ein- seitige Ab- sorpt. im Blau	rötlich	nicht verändert
Auramin [H]	ein- seitige Ab- sorpt. im Blau	nicht verändert	entfärbt	ein- seitige Ab- sorpt im Blau	nicht verändert	entfärbt

Alizarinfarbstoffe.

	In Äthylalkohol			
	neutral		+ KOH	
	Farbe	Absorption	Farbe	Absorption
Purpurin [H]*	orangegelb	521,1 **485,5** 455,5	rot	**550,7** 512,8 481,5
Alizarin [H]*	gelb	einseitig im Blauviolett	violettblau	624,9 **578,2** 537,1
Alizarinbordeaux [By]	orangegelb	530,7 517,0 **490,2** 461,4	blau	649,7 634,1 **590,1** 546,5
Alizarincyanin [By]	rot	**559,2** 545,3 **520,2** 507,7 485,9 475,5	violett	**587,0** 543,9 507,4
Anthracenblau WR* [B]	rot	**546,3** 533,5 521,3 **508,7** 496,9 486,7 475,9 465,5	—	—
Alizarinblau	—	—	blaugrün	**690,6** 632,1 580,7
Alizaringranat [H]	rot	564,0 **523,5** 488,5	violettrot	**567,7** 527,6 491,7
Ai lzarinirisol [By]	blauviolett	587,5 **546,5** 569,9	blau	**632,4** 583,3 541,5
Alizarincyaningrün G [By]	grün	**650,7 596,1** 552,2	Farbe unverändert	652,6 597,4 553,7

Indigofarbstoffe in Xylol:

Indigo [B, H]: λ 590,9.
Indigo MLB/T (Dimethylindigo): λ 603,8.
Cibablau 2B [I] (Tetrabromindigo): λ 613,2.
Cibabordeaux [I]: λ **555,5**, 514,0.
Thioindigorot 3 B [K]: λ **562,0**, 518,5.
Cibagrün [I]: λ 617,5.

Natürliche Farbstoffe.

	In Wasser			In Äthylalkohol		
	neutral	Säure	Kalilauge	neutral	Säure	Kalilauge
Orseilleextrakt*	**582,0** 537,5 498,5	512,8 594,3	**578,2** 534,8	**578,2** 531,2 492,0	**519,5** 596,1 487,1	**583,7** 564,3 539,5
Alkanna*	—	—	—	563,8 **523,1** 545,0 487,1 456,0	nicht verändert	**634,4** 584,5 542,5
Chlorophyll	—	—	—	**664,2** 614,1 584,5 537,5 [473,8 437,9]	—	—
Blut (Oxyhämoglobin)*	**578,1** 541,7	—	—	—	—	—
Kohlenoxydhämoglobin	**572,0** 538,1	—	—	—	—	—

Verdünnung, der Grenzverdünnung, bleibt die Lage der Absorptionsstreifen bei sämtlichen Farbstoffen konstant.

Auf Grund der gemachten Beobachtungen sucht man den Farbstoff mit Hilfe der zu diesem Zwecke zusammengestellten Tabellen und Tafeln zu bestimmen.

Eine treffliche kurze Anleitung für diesen Zweck gibt Formánek im Biedermannschen Chemiker-Kalender **1911**, 1. Bd., S. 383 und 384 mit einer Tafel (S. 385; S. Fig. 54), auf der die Absorptionsspektren einiger typischer künstlicher und natürlicher Farbstoffe graphisch dargestellt sind, nebst Tabellen (S. 386—389), enthaltend die gruppenweise Anordnung der Farbstoffe, die gleiche Form des Absorptionsspektrums haben. (S. 929—932.)

Auf diese Art lassen sich alle Farbstoffe nachweisen, die geeignete Absorptionsspektra liefern, aber auch andere, die, obgleich sie direkt keine charakteristischen Absorptionsspektra geben, sich mit Reagenzien ändern und dann entsprechende Absorptionsspektra erzeugen.

Es gibt allerdings auch Farbstoffe, namentlich gelbe, braune und schwarze, die diese Forderungen nicht erfüllen, deren Bestimmung daher auf diesem Wege nicht erfolgen kann.

Für manche Farbstoffe, z. B. viele Azo- und Anthrachinonderivate, empfiehlt sich die Prüfung in schwefelsaurer Lösung, da dabei schärfere und häufig bedeutend charakteristischere Absorptionsspektra zu erhalten sind.

In bezug auf Beständigkeit und Veränderlichkeit der Absorptionsspektra hebt Formánek besonders folgendes hervor. Die Natur des Lösungsmittels übt einen gewissen Einfluß auf die Lage der Absorptionsstreifen, mitunter auch auf die Beschaffenheit des Absorptionsspektrums aus. Mit steigender Konzentration der Lösung und zunehmender Dicke der Schicht des absorbierenden Körpers wächst auch die Größe der Absorption und umgekehrt; aber auch Form und Anzahl der Streifen sind von diesen Faktoren abhängig. Es ist nicht immer gleichgültig, ob dieselben Lösungen bei verschiedener Konzentration oder bei verschiedener Schichtdicke beobachtet werden. Die frische wässerige Lösung kann nach Form und Lage ein anderes Absorptionsspektrum zeigen als die gleiche Lösung, die eine Zeitlang stehen geblieben ist. (Diese Erscheinung beruht wahrscheinlich auf hydrolytischer Dissoziation.) Auch in alkoholischer Lösung kann eine Verschiebung des Absorptionsspektrums stattfinden; doch ist dies bisher nur vereinzelt beobachtet worden. Der Einfluß der Temperatur ist praktisch belanglos; dagegen kann die Einwirkung eines Reagens (Säure oder Alkali), falls dadurch die Zusammensetzung des Farbstoffes verändert wird, für die Beschaffenheit des Absorptionsspektrums von Bedeutung werden. Sind in einer Lösung zwei Farbstoffe vorhanden, deren Absorptionsspektra nahe aneinander liegen, so bildet sich mitunter aus zwei Absorptionsstreifen ein neuer Streifen, dessen Dunkelheitsmaximum in dem Raume zwischen den beiden usrprünglichen Streifen liegt.

Ferner kann das Absorptionsspektrum einer Verbindung durch den Einfluß einer anderen Verbindung aus seiner normalen Lage verschoben werden; endlich kann es vorkommen, daß in einer Mischung nur derjenige Absorptionsstreifen erscheint, dessen Intensität größer ist.

Die spektroskopische Methode leistet nicht nur gute Dienste für die Erkennung einheitlicher Produkte und von Farbstoffgemischen, sie kann auch häufig mit Erfolg angewendet werden zum Nachweis von Nebenprodukten, die bei der Herstellung gewisser Farbstoffe auftreten, ebenso zur Kontrolle mancher Operationen und zur Prüfung auf die Reinheit der Farbstoffe.

Stehen nur kleine Proben für eine Untersuchung zur Verfügung, sei es in Substanz oder in Form von gefärbtem Material, so sind wir häufig ausschließlich auf das Spektroskop angewiesen, weil die Menge zur Vornahme der chemischen Reaktionen nicht reicht.

Liegen gefärbte oder bedruckte Muster vor, so ist der Farbstoff zunächst abzuziehen bzw. in Lösung zu bringen. Die Lösungen werden alsdann zu den spektroskopischen Versuchen verwendet [1]). Als Lösungsmittel eignen sich: Essigsäure (90 proz.) oder Äthylalkohol (für basische Farbstoffe) und, falls diese versagen, verdünnter Äthylalkohol (gleiche Teile Wasser und Alkohol, bzw. Sodalösung (für saure Farbstoffe). In Fällen, wo weder Äthylalkohol noch 90 proz. Essigsäure ausreichten, verwendet man mit Vorteil ein Gemisch von gleichen Teilen Anilin und 90 proz. Essigsäure.

Die sichere Handhabung der spektroskopischen Methode setzt große Übung voraus und erfordert reiche Erfahrung; selbst dann ist es oft schwer, sich vor Täuschungen zu bewahren, denn es ist häufig nicht leicht, kleinere Unterschiede in den Einzelheiten nahe verwandter Spektren scharf zu charakterisieren. Diese Unterschiede sind mitunter so geringfügig, daß sie nur dem gut geschulten Auge erkennbar sind. Um nicht in grobe Irrtümer zu verfallen, empfiehlt sich die Beiziehung von Vergleichsobjekten.

Einheitliche Farbstoffe, mit Ausnahme der meisten gelben und vieler Azofarbstoffe, sind in der Regel sicher zu erkennen; schwieriger gestalten sich die Verhältnisse bei Gemischen; wo aber wohl charakterisierte Spektren in Frage kommen, bietet die Methode meist größere Sicherheit als die bloße Prüfung mit Reagenzien.

Photoskopie.

Als „Photoskopie" bezeichnet P. Heermann [2]) das Verfahren der systematischen Prüfung von Farbstoffen (in Lösung oder auf der Faser) bei verschiedenen Lichtquellen, das namentlich durch Arbeiten von Paterson (Journ. Soc. Dy. Col. **1896**, 191; **1902**, 90) wissenschaftlich zu begründen versucht worden ist.

Es beruht auf der Tatsache, daß viele Farbstoffe bei verschiedenen Lichtquellen in verschiedener Nuance erscheinen, und fußt auf der ver-

[1]) Siehe auch J. Pokorny, Rev. Génér. Mat. Color. **1902**, 6, 247.

[2]) Dr. Paul Heermann, Koloristische u. textilchemische Untersuchungen. Julius Springer, Berlin **1903**, 82.

schiedenen Zusammensetzung der Lichtquellen einerseits und der verschiedenen Absorptionsspektren der Farbstoffe andererseits. Diejenigen Farben, die bei Tagesbeleuchtung gleiche Nuance zeigen, erleiden eine verschiedenartige Veränderung der Nuance unter künstlicher Beleuchtung, wenn ihre Absorptionsspektren verschieden sind; eine solche Verschiedenheit der Veränderung findet aber nicht statt, wenn die Absorptionsspektren und die sonstigen physikalischen Eigenschaften der Farbstoffe unter sich übereinstimmen. Die chemische Konstitution der Farbstoffe und die Art ihrer Ausfärbung auf die Faser ist dabei belanglos und beeinflußt das photoskopische Verhalten nicht direkt.

Paterson teilt die verschiedenen Lichtquellen in Gruppen ein, die einen analogen Einfluß auf die Farbennuancen ausüben.

Als Normallicht wird das weiße zerstreute Tageslicht angenommen, und alle Nuancenänderungen werden auf dieses bezogen.

Diesem am nächsten stehen das Magnesiumlicht und das elektrische Bogenlicht (1. Gruppe). Dann folgt das Auerlicht bzw. das Gasglühlicht (2. Gruppe), ferner der Reihe nach: Acetylenlicht, Kalklicht, Öllampenlicht, Gasschnittbrennerlicht, elektrisches Glühlicht, Kerzenlicht (3. Gruppe).

Beispiele der Nuancenänderungen: Fuchsin, Safranin, Benzopurpin und analoge Farbstoffe verlieren unter der künstlichen Beleuchtung der Gruppe 3 einen großen Teil ihres Blaustiches, indem sie sich dem Scharlachrot nähern.

Wollscharlach und die anderen hierher gehörigen Oxyazofarbstoffe werden lichter und gehen in Orange über.

Erythrosin-, Rhodamin- und andere Rosa dieser Farbstoffgruppe verwandeln sich gleichfalls in Orange.

Methylorange, Orange G und die anderen Oxyazoorangemarken werden heller und gelber bis weiß.

Auramin, Nitrazingelb, Tartrazin und alle Zitronengelb verblassen merklich.

Chrysamingelb und andere rötere Gelb vertragen das künstliche Licht besser als Zitronengelb.

Säuregrün, Brillantgrün usw. mit gelbem Stich erhalten nur etwas stärkeren Gelbstich.

Malachitgrün, Methylgrün, Viktoriagrün und andere blaustichige Grün erscheinen bei Gas noch blauer.

Cyanin, Methylenblau, Patentblau, Diaminreinblau und andere grünstichige Blau erscheinen grüner als bei Tage und behalten diese Richtung auch in Mischungen bei.

Alkali-, Nacht-, Viktoriablau und andere Reinblau werden dunkler, spielen ins rötliche und gehen bisweilen sogar in Schiefergrau über. Ein geringer Zusatz von Zitronengelb schützt gewissermaßen das Blau gegen den störenden Einfluß der künstlichen Beleuchtung.

Echtsäureblau, Azosäureblau, Indulin, Bleu de Lyon, Resorcinblau und andere rotstichige Blau werden um so röter, je rotstichiger sie von Hause aus sind.

Kompositionsblau aus einem Blaugrün und Methylviolett nehmen mehr Rotstich an als Blau von homogener Zusammensetzung.

Basische Violett gleichwie das Azosäureviolett usw. erleiden einen Verlust an Blaustich und eine Zunahme des Rotstichs umsomehr, je rotstichiger die Marke ist. Die gelben Strahlen des künstlichen Lichtes vereinigen sich mit dem blauen Bestandteil des Violetts zu einem Grau und erhöhen die Wirkung des roten Bestandteils im Violett auf das Auge. Helles Violett wird zu Rosa, dunkles zu Granat- bis Hochrot.

Orseille wird bedeutend röter.

Ebenso wird wesentlich röter ein mit Alizarin und Chrombeize hergestelltes Bordeaux auf Wolle.

Alizarinrot auf Wolle mit Alaunbeize wird heller und gelber bis zu Scharlach.

Alizarin-Eisen-Lila erhält einen Rotstich.

Füstel- und Gelbholzgelb auf Wolle werden rötlich nuanciert.

Patentfustin verändert sich kaum.

Kamala-Orange erleidet ebenfalls kaum eine Veränderung.

Indigo-Karmin und andere Indigopräparate verlieren ihren Grün stich, werden röter und schmutziger.

Dunkles Indigoblau (Küpenblau) geht bei künstlichem Licht nahezu in Blauschwarz über.

Für den allgemeinen Gebrauch eignet sich das Verfahren nicht; einmal fehlen die ausreichenden Unterlagen, wie wir sie z. B. für die spektroskopischen Untersuchungen in den Formánekschen Arbeiten besitzen, andererseits steht der Aufwand an Mitteln in keinem Verhältnis zur Bedeutung der zu erwartenden Ergebnisse. In besonderen Fällen lassen sich vielleicht Anhaltspunkte gewinnen, die die auf anderem Wege erhaltenen Resultate in willkommener Weise ergänzen.

II. In der Natur vorkommende organische Farbstoffe[1].

1. Blaue Farben.

Indigo.

Wird in Ostindien, Coromandel, Java, China, Zentral- und Süd amerika, (Brasilien), West- und Nordafrika und a. a. Orten aus der angebauten oder (wie u. a. in Westafrika) auch wild wachsenden Indigopflanze gewonnen. Wichtigste Varietäten: Indigofera tinctoria, I. Anil, I. disperma, I. argentea.

Die besten Handelssorten sind Bengal-, Java- und Guatemala-Indigo, außerdem kommen Coromandel-, Manila-, Madras-, Senegal-, Isle de France-, Ägyptischer, Caracas-, Brasil-, Kuba-, Jamaika-, Domingo-, Louisiana- und mexikanischer Indigo im Handel vor.

[1]) Vgl. v. Cochenhausen, Die in der Färberei noch verwendeten natürlichen Farbstoffe. Zeitschr. f. angew. Chemie 1904, 874.

Es gehört langjährige Übung dazu, um diese zahlreichen Indigosorten nach dem äußeren Ansehen auf ihre Güte sicher oder annähernd sicher zu prüfen. Je leichter ein Indigo ist, je blauer und nur wenig ins Violette spielend seine Farbe, je lebhafter und ins Gelbe spielend der Kupferglanz beim Reiben, desto besser ist er; dagegen desto geringer, je größer sein spezifisches Gewicht, je violetter die Farbe, je dunkler und roter der Kupferglanz im Striche. Beim Einkaufen hat man namentlich auch Färbung, Form und Glanz des Bruches zu beobachten. Der Bruch eines guten Indigos muß gleichförmig, matt, reinblau oder violettblau sein und, mit einem glatten Körper gerieben, einen lebhaften, fast goldähnlichen Metallglanz annehmen.

I. Asiatischer Indigo. a) Bengalindigo kommt nach v. Cochenhausen[1]) in allen Qualitäten und Farben in den Handel. Die besten Sorten, die kubische oder prismatische Stücke von 5 bis 8 cm Seitenfläche mit etwa 75 % Indigo bilden, sind schön dunkelblau, von feinem und gleichmäßigem Korne; sie haften an der Zunge, lassen sich leicht pulverisieren und nehmen beim Reiben mit dem Finger Kupferglanz an.

Nächst diesem kommt der rotviolette Indigo mit purpurfarbenem Ton und gleichmäßigerem und glänzenderem Bruch; er ist dichter und härter. Der rote Farbenton rührt von der Anwesenheit einer größeren Menge von roten und braunen Extraktivstoffen her. Unter ihnen findet man gerade die Indigoarten, die beim Anstellen der Küpen die besten Resultate geben. Die schlechtesten Qualitäten sind wie bei den anderen Sorten diejenigen, deren Farbe hellblau mit einem Stich ins Graue oder Grüne ist. Diese Färbung zeigt die Anwesenheit einer großen Menge von Extraktivstoffen an, die jedoch von dem für die purpurfarbenen Arten charakteristischen Indigbraun verschieden sind und sich beim Färben vollkommen indifferent verhalten. Ein derartiger Indigo ist hart, dicht, haftet wenig oder gar nicht an der Zunge und nimmt beim Reiben keinen Kupferglanz an.

b) Coromandel- oder Oude- (Auhd-) Indigo ist den bengalischen Mittelsorten gleich und kommt in harten, schweren, wenig spröden Stücken in den Handel.

c) Manilaindigo stammt von den Philippinen und bildet lebhaft blaue Stücke, die aber nicht den vollen Kupferstrich zeigen; geringere Sorten sind schwerer, hart und im Bruche von mattblauer Farbe. Er ist öfter mit Ton und kohlensaurem Kalk verunreinigt und wird weniger zum Färben als zum Bläuen angewendet.

---

[1]) Muspratts Chemie, Braunschweig. 4. Aufl. 1889, III, 136. Die nachfolgende Einteilung und Charakterisierung der hauptsächlichsten Indigosorten, die wir bei der Wichtigkeit der äußeren Prüfung und Beurteilung derselben für den Indigohandel unverkürzt bringen, rührt von Girardin (Leçons de chim. élément. 2, 604) her. — S. auch: Bergtheil und Briggs, Die Bestimmung des Indigos in indigohaltigen Pflanzen (Journ. Soc. Chem. Ind. 25, 729; 1906; 26, 182, 1172; 1907 Chem. Zentralbl. 1906, II, 1531; 1907, I, 1289; 1908, I, 487). — Bloxam, Analyse des Indigos (Journ. Chem. Soc. 87, 974; Journ. Soc. Chem. Ind. 25, 735; 1906; 26, 4; 1907; Chem. Zentralbl. 1905, II, 677; 1906, II, 677, 1532; 1907, I, 847; 1908, I, 487). — Perkin und Bloxam, Einige Bestandteile des natürlichen Indigos (Journ. Chem. Soc. 91, 1279; Chem. Zentralbl. 1907, II, 1272).

d) Madrasindigo hat einen körnigen, rauhen Bruch, geringen Kupferglanz, enthält weniger Farbstoff, ist ebenso leicht wie der Bengalindigo und haftet wenig an der Zunge. Die kubischen Stücke zeigen noch den Eindruck des Zeuges, auf dem der Indigo zum Trocknen gelegen hat.

e) Javaindigo zeichnet sich durch große Reinheit des Farbstoffes aus, da er nur sehr geringe Mengen von Extraktivstoffen enthält. Der geringe Gehalt an Farbstoff rührt von der Anwesenheit tonartiger Beimengungen her.

2. Afrikanischer Indigo. a) Ägyptischer Indigo besteht aus großen, würfelförmigen, leichten, trockenen, dunkelblauen Stücken mit lebhaft glänzendem Strich und glattem Bruch.

b) Indigo von Isle de France bildet kleine Würfel, die dem Manilaindigo ähnlich sind.

c) Senegalindigo kommt selten in den Handel und ist weit mehr mit erdigen Substanzen verunreinigt als die anderen Sorten. Die nicht verunreinigten Sorten sind sehr wertvoll.

3. Amerikanischer Indigo. a) Guatemalaindigo bildet unregelmäßige Stücke von verschiedener Gestalt und Größe. In seinen Eigenschaften nähert er sich dem Bengalindigo; die besseren Sorten sind oft mit geringerer Ware vermischt, so daß die Wertbestimmung sehr schwer ist.

b) Caracasindigo ist dem Guatemalaindigo meistens gleichwertig, jedoch weniger geschätzt als dieser.

c) Brasilindigo ist eine schlechtere Sorte, gewöhnlich schieferblau, hart, rauh und ohne Glanz.

Bestandteile. Es ist zu beachten, daß die Güte des Indigos sowie seine Farbstoffmenge weniger von seiner Herkunft als von der mehr oder weniger sorgfältigen Art seiner Darstellung abhängt.

Indigo enthält außer dem Indigblau, Indigbraun, Indigrot Indigleim und Mineralstoffe. Ein guter Bengalindigo enthält etwa:

Indigblau	61,4
Indigrot	7,2
Indigbraun	4,6
Indigleim	1,5
Mineralstoffe	19,6
Wasser	5,7
	100,0

Der Gehalt an Indigblau (Indigotin) variiert (abgesehen von ganz schlechten Sorten, wie sie beispielsweise in Westafrika zuweilen sich finden, s. o.) zwischen 20 und 90 % und beträgt im Mittel 40—50 %. Das Indigrot (Indirubin) ist in Alkohol, das Indigbraun in Alkalien löslich. Letzteres soll in Indigosorten, bei deren Herstellung Kalk verwendet wurde, in größeren Mengen vorhanden sein. Um Indigblau von den übrigen Bestandteilen des Indigos möglichst zu befreien, zieht man den Indigleim mit verdünnter Säure, das Indigbraun mit verdünnter Natronlauge, das Indigrot mit kochendem Alkohol der Reihe nach aus,

worauf der Indigo und der unlösliche Teil der Mineralsalze zurückbleiben. Oder man scheidet Indigblau und Indigrot zusammen mittels der von Rawson (siehe weiter unten) angegebenen Hydrosulfitküpenmethode aus und entfernt das Indigrot durch Auskochen mit Alkohol in einem Extraktionsapparate.

Das Indigblau ist mehr oder weniger löslich in Anilin, Chloroform, Eisessig[1]), Benzol, Nitrobenzol, Toluol, Phenol, Kreosot, Amylalkohol, Aceton, Stearinsäure, Paraffin und hochsiedendem Petroleum.

Aus dem Indigo werden verschiedene **Indigopräparate** (Indigblauschwefelsäure, Indigkarmin, Indigpurpur, Indigviolett) dargestellt. Die Indigblauschwefelsäure erhält man durch Behandeln von feingepulvertem Indigo mit rauchender Schwefelsäure oder einem Gemenge dieser mit englischer Schwefelsäure, bis ein Tropfen der Flüssigkeit, in Wasser gebracht, dieses klar blau färbt, ohne noch einen unlöslichen Niederschlag zu geben.

Wird eine Lösung der Indigblauschwefelsäure von zirka 20° Bé stark mit Wasser verdünnt und mit einer Lösung von Soda neutralisiert oder mit einer gesättigten Kochsalzlösung ausgefällt, so entsteht indigblaudisulfonsaures Natrium, $C_{16}H_8(NaSO_3)_2N_2O_2$ (Indigkarmin), das in der sulfathaltigen Mutterlauge unlöslich, in reinem Wasser aber löslich ist.

Wird 1 Teil feingepulverter Indigo in Teigform mit der 20 fachen Menge Schwefelsäure allmählich übergossen und die Temperatur durch äußere Abkühlung hierbei niedrig gehalten (damit größere Mengen von Indigblaumonosulfonsäure entstehen), so erhält man nach etwa ½ stündiger Einwirkung ein stark rotviolettes Produkt. Die Prüfung der Farbe durch Bestreichen einer Glasscheibe, die man gegen das Licht hält, ist hinlänglich zuverlässig zur Beurteilung, ob das Präparat recht ausgefallen. Man bringt den Brei in viel Wasser, filtriert von der gleichzeitig gebildeten Indigblauschwefelsäure ab und erhält durch Waschen reinen Indigopurpur, der auf Wolle direkt ein schönes Violett gibt.

Auf ähnliche Weise erhält man Indigviolett, indem man bei der Einwirkung der Schwefelsäure, statt zu kühlen, schwach erwärmt und dabei weniger Säure anwendet.

Chemisch-physikalische **Wertprüfung des Indigos.**

a) Das spez. Gewicht gestattet gewisse aber keineswegs ganz sichere Schlüsse auf den Farbstoffgehalt des Indigos. G. Leuchs (Journ. f. prakt. Chem. 4, 349) stellt hierfür folgende Tabelle auf:

Spez. Gewicht	Farbstoff	Spez. Gewicht	Farbstoff
1,324	56—56,5 %	1,364	46,5 %
1,332	55 -	1,381	44 -
1,343	54,5 -	1,384	43 -
1,350	53 -	1,412	40 -
1,372	49,5—52 -	1,432	39 -
1,371	49 -	1,437	37 -
1,351	47 -	1,455	30,5 -

[1]) Lenz (Zeitschr. f. anal. Chemie **36**, 550; 1887 und **39**, 101; 1890).

Die hier mitgeteilten Zahlen stellen das Mittel aus einer Reihe von Bestimmungen dar.

b) Feuchtigkeit. Trocknen bei 100°. Ein guter Indigo verliert hierbei 3—7 %.

c) Asche. 1 g getrockneter Indigo wird im Platintiegel verascht. Der Aschengehalt des Indigos ist zwar sehr wechselnd, doch macht ein Gehalt von mehr als 10 % eine Fälschung mit mineralischen Stoffen (Kreide, Kalk, Bleiasche, Sand, gepulvertem Schiefer, Graphit und dergl.) verdächtig. Zu deren Nachweis schlämmt man eine Portion feingepulverten Indigo in einem größeren Kelchglase und prüft nach bekannten Methoden einen etwa entstehenden Bodensatz. Guter Indigo muß auf Wasser schwimmen und sich darin völlig zerteilen lassen, ohne einen erdigen oder sandigen Bodensatz zu geben.

d) Fremde organische Beimengungen. Mit wenig Wasser verrieben, darf Indigopulver keine schleimige Flüssigkeit (Gummi, Dextrin) geben, und seine Lösung in Salpetersäure muß auf Zusatz von Jodkalium klar bleiben (Bläuung zeigt Stärke an). Hin und wieder enthält der Indigo eine Beimengung von Blauholzlack. Sehr oft wird nach Mierzinski („Die Erd-, Mineral- und Lackfarben", 1881, 200) das Pulver eines guten Indigos in die Suronen einer schlechteren Sorte geschüttet, damit sie durch Umhüllung mit einem besseren Indigo dessen äußeres Ansehen gewinnen soll. Es sind sogar Fälle vorgekommen, wo man in den Suronen eines Guatemalaindigos nachgemachten Indigo aus Erde und Indigostaub fand.

Nach H. Quantin konnte in einer aus Kalkutta bezogenen Probe Indigo ein Oxalsäurezusatz festgestellt werden, der die Ware bei der Indigobestimmung nach der Permanganatmethode höher prozentig erscheinen lassen sollte (Ann. Chim. anal. appl. 7, 256—57. Chem. Zentralbl. **1902** (II), 547).

Wertbestimmung des Indigos durch Probefärben. von Cochenhausen (Muspratts Chemie, 3. Aufl., III, 121) gibt hierzu folgende Anleitung:

Man verwandelt 1 g reines Indigblau durch Behandeln mit 20 bis 25 g konzentrierter Schwefelsäure in Indigblausulfonsäure und verdünnt mit Wasser auf 1 Liter. 1, 2, 3. 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 ccm dieser Lösung bringt man in 20 Kochgefäße, setzt 500 ccm Wasser hinzu und färbt in jedem dieser 20 Farbbäder, unter allmählicher Erhöhung der Temperatur bis zum Kochen, eine Probe von Wollgarn oder eines feinen Wollengewebes, die genau 5 g wiegt und vor dem Ausfärben sorgfältig mit einer Lösung von 10 g kohlensaurem Ammonium in 1 Liter Wasser von 30—40° C entfettet und hierauf gewaschen worden ist. Nach $^3/_4$ Stunden werden die Muster aus den Farbbädern, die nun fast vollständig entfärbt sind, genommen und, nachdem sie kalt geworden sind, mit reinem Wasser gewaschen und im Schatten getrocknet. Diese Muster bilden nebeneinander gelegt eine Farbenskala, die, vor Licht und Luft geschützt, längere Zeit unverändert bleibt. Wenn man 1 g einer guten Durchschnittsprobe

eines zu untersuchenden Indigos in Indigblausulfonsäure verwandelt, das Produkt in 1 Liter Wasser löst und 5 g Wollgarn oder eines feinen Wollgewebes mit 20 ccm dieser Lösung ausfärbt, so kann man bei einiger Übung leicht finden, mit welchem Muster der Farbenskala das gewaschene und getrocknete Muster eine übereinstimmende Färbung besitzt. Wenn z. B. das Muster in seiner Färbung mit Nr. 13 der Skala übereinstimmt, so haben 20 ccm des zu untersuchenden Indigos denselben Wirkungswert gehabt wie 13 ccm einer mit reinem Indigblau hergestellten Lösung; der untersuchte Indigo enthält daher 65 % reines Indigblau.

Indessen wird eine solche Farbenskala, zu deren Herstellung Farbstoffmengen verwendet werden, die eine arithmetische Reihe bilden, nicht dasjenige vorstellen, was der Färber als eine Schattierung bezeichnet. Wenn die Skala gleichmäßig schattiert sein soll, so müssen die zu ihrer Herstellung verwendeten Farbstoffmengen eine geometrische Reihe bilden. Man verdünnt eine Lösung von Indigblausulfonsäure, die aus 0,2 g Indigblau dargestellt worden ist, auf 1000 ccm und färbt ein Muster von 5 g Wollgarn mit 100 ccm dieser Lösung. Das hierbei erhaltene Farbmuster zeigt den dunkelsten Farbenton der Skala und ist mit 20 mg Farbstoff gefärbt worden. Hierauf verdünnt man 800 ccm der übrig gebliebenen Farbstofflösung auf 1000 ccm und färbt mit 100 ccm dieser Lösung ein zweites Garnmuster von 5 g Gewicht; dieses ist also mit $^{8}/_{10}$ der Farbstoffmenge gefärbt, die zur Herstellung des dunkelsten Musters verwendet worden ist. 800 ccm der übrig gebliebenen Indigolösung werden abermals mit Wasser auf 1000 ccm verdünnt, mit 100 ccm dieser Lösung, die 12,8 mg $= {}^{8}/_{10} \cdot 16$ mg Indigo enthält, wird das dritte Muster gefärbt usw.

Soll entschieden werden, welche von vorliegenden Sorten Indigo mit Berücksichtigung des Preises am rentabelsten ist, so verwendet man zum Probefärben nicht gleichgroße Farbstoffmengen, sondern Mengen, die gleichen Preisen entsprechen.

J. Großmann (Österr. Wollz. 1897, 1076; Fischer, Jahresber. 1897, 630) unterwirft den Indigo, bevor er ihn behufs Vornahme des Probefärbens in Karmin umwandelt, einer Reinigung durch Behandeln mit heißer Salzsäure und Natronlauge.

B. W. Gerland (Journ. Soc. Chem. Ind. 15, 15) führt den Indigo mit Schwefelsäure (1,67) bei 100° zunächst in die unlösliche Indigomonosulfonsäure und diese durch konzentrierte Schwefelsäure bei 100° in die lösliche Disulfonsäure über. Ist die Lösung der letzteren dunkel gefärbt, so empfiehlt es sich, den Indigo vor dessen Anwendung zur Analyse mit Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd zu reinigen.

Kolorimetrische Prüfung. Nach W. F. Koppeschaar[1]) hat sich die Gewinnung des Indigos in den letzten Jahren derart verändert, daß die bisherigen Untersuchungsmethoden ihre Brauchbarkeit verlieren.

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 38, 1; 1899 S. auch: P. T. Hazewinkel (Ein neuer Indigo, dessen Analyse und die des Indigorein B. A. S. F.); Chem.-Ztg. 24, 339; 1900.

Die jetzige Handelsware enthält viel mehr, bisweilen bis über 10 %, Indigorot als die frühere. Deshalb ist neben der Bestimmung des Ind goblaus auch die des Indigorots notwendig. Zu diesem Zwecke schlägt er folgende Verfahren vor.

1. Bestimmung von Indigblau in Indigosorten, die wenig Indigrot enthalten. 0.5 g des fein zerriebenen und ganz durchgesiebten Indigomusters werden mit 25 ccm reiner Schwefelsäure im Kölbchen unter zeitweiligem Umschütteln 6 Stunden bei höchstens 60° digeriert, in 250-ccm-Meßkolben aufgefüllt und unter Verwerfung des zuerst Durchgehenden filtriert. 25 ccm des Filtrates werden im Becherglas mit 75 ccm gesättigter Kochsalzlösung vermischt, das gefällte Indigokarmin abfiltriert, mit gesättigter Kochsalzlösung ausgewaschen, im 500-ccm-Meßkolben mit siedend heißem Wasser gelöst und bis zur Marke aufgefüllt. In der Lösung ist das Indigblau mit dem Kolorimeter von Laurent gegen eine reine Indigotinlösung von 0,1 g in 1 L. mit großer Genauigkeit bestimmbar.

2. Bestimmung von Indigblau und Indigrot in natürlichem (und synthetischem) Indigo. Sie beruht auf der Löslichkeit von Indigrot und Indigbraun in Essigsäure, worin Indigblau unlöslich ist, und darauf, daß erstere bei Verdünnung oder teilweiser Neutralisation wieder gefällt werden. 0,5 g der fein gepulverten Durchschnittsprobe werden in einem Erlenmeyer-Kolben von 8—9 cm Durchmesser mit 100 ccm Eisessig eine Stunde lang bei 100° auf dem Wasserbade erhitzt, wobei das Indigrot in Lösung geht. Hierauf legt man den Kolben so schief, daß die Flüssigkeit bis an den Rand reicht, und filtriert nach dem Erkalten, sobald sich alles Unlösliche abgesetzt hat. Der zur Filtration verwendete Trichter soll einen Durchmesser von 8 cm haben; der untere Teil des Halses wird mit etwas Glaswolle ausgefüllt, darauf folgen bis etwa 1 cm unter dem konischen Teil des Trichters sandkorngroße Bimssteinstückchen und auf diese, als eigentliches Filter, eine Schicht ausgeglühten, wolligen Asbests, den man sanft andrückt. Beim Filtrieren muß sehr vorsichtig verfahren werden, so daß zunächst kein ungelöster Indigo in den Trichter gelangt. Es gelingt das Abgießen der Lösung des Indigrots bis auf 6 ccm Flüssigkeit, die man bei einem geringen Gehalte der Probe an Indigrot vernachlässigen kann; andernfalls fügt man zum Rückstand im Kolben noch etwas Eisessig und gießt die Flüssigkeit so gut wie möglich von dem Ungelösten in den Trichter ab. Nach erfolgter Filtration werden Bimsstein und Glaswolle aus dem Trichterhals entfernt, das Asbestfilter mittels Glasstab aus dem umgestülpten Trichter in den Kolben gestoßen und der Trichter schließlich mit 50 ccm reiner Schwefelsäure in den Kolben nachgespült. Durch zweistündiges Erwärmen des Kolbeninhaltes auf 70° verwandelt man das Indigblau in die Sulfonsäure, gießt deren Lösung in einen 250-ccm-Meßkolben und füllt nach dem Erkalten bis zur Marke mit Wasser auf. 25 ccm dieser Lösung werden auf 500 ccm verdünnt; in dieser Flüssigkeit wird der Gehalt an Indigblau kolorimetrisch bestimmt. Zur Herstellung der Vergleichsflüssigkeit (0,1 g Indigotin auf 1 L.) ver-

wendet man reinen Indigo (B), der bei 100° mit Eisessig behandelt, dann abfiltriert und getrocknet wird. Für die Bestimmung des Indigorots wird die Lösung benützt, die bei Behandlung des Indigos mit Eisessig erhalten wurde. 5 bis 25 ccm davon werden in einem Becherglase teilweise mit Natronlauge neutralisiert (5 ccm der Eisessiglösung erfordern 12 ccm einer 20-proz. Natronlauge), wodurch sich das Indigrot abscheidet. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit 5 proz. Natronlauge (zur Entfernung des Indigbrauns) gewaschen und in getrocknetem Zustande samt Filter in einem 50-ccm-Meßkolben mit Eisessig geschüttelt und die entstandene Indigrotlösung kolorimetrisch bestimmt. Als Vergleichsflüssigkeit dient eine Lösung, die im Liter 0,05 g Indigrot enthält. (Das reine Indigrot bereitet man sich aus fein zerriebenem Javaindigo durch Erhitzen mit Eisessig und darauf folgendes Verdünnen der von Indigblau abfiltrierten Lösung mit Wasser, wodurch das Indigrot abgeschieden wird. Der Niederschlag wird abfiltriert und zur Entfernung des Indigbraun mit Natronlauge gewaschen. Durch Sublimation bei niedrigem Druck läßt sich das so erhaltene Indigrot leicht reinigen.)

Beträgt der Gehalt eines Indigos an Indigrot mehr als 10 %, so muß die Lösung des letzteren mit dem gleichen Volumen Eisessig verdünnt werden. Ist der Gehalt an Indigrot sehr gering, so wird die Vergleichslösung in entsprechender Weise verdünnt.

Zur Bestimmung des Indigrots im synthetischen Indigo werden nur 0,1 g angewandt, im übrigen verfährt man genau gleich, nur wird die Normallösung aus synthetischem Indigrot hergestellt.

Für die kolorimetrischen Methoden ist es nach Brylinski (Bull. Soc. Ind. Mulh. 1897, 332) notwendig, eine Lösung von rein blauer Farbe, d. h. eine Lösung, die ausschließlich Disulfonsäure enthält, anzuwenden. Zu deren Darstellung verfährt man, wie folgt.

Man gibt in einen Rundkolben:

1 g Indigo
20 g Glaspulver
20 ccm H_2SO_4 66° Bé
5 ccm Oleum à 25 % SO_3-Gehalt,

verschließt und läßt unter öfterem Schütteln 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen.

Man kann auch in kürzerer Zeit (sechs Stunden) sulfonieren, indem man

1 g Indigo und
20 g Glaspulver mit
25 ccm H_2SO_4 66° Bé auf 100° erhitzt.

Auf diese Art erhält man ausschließlich Sulfonsäure, die sich in Wasser mit blauer Farbe löst.

Eine solche Lösung empfiehlt sich auch für die titrimetrischen Methoden, weil der violette Stich, den Tri- und Tetrasulfonsäuren in wäßriger Lösung zeigen, die Deutlichkeit des Farbenumschlages vermindert.

Indigotinbestimmung nach Ulzer (Mitt. technol. Gew.-Mus. Wien 1892, 214).

1 g fein gepulverter Indigo wird mit 50 ccm 5 proz. wäßriger Natronlauge und 10 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt und während 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt und durch ein getrocknetes und gewogenes Filter, dessen Durchmesser 10—12 cm beträgt, filtriert. Sollte zu Anfang die Flüssigkeit trüb durchlaufen, so genügt in der Regel ein zweites Aufgießen, um sie zu klären. Der mit warmem Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure (1 : 10), hierauf abermals mit Wasser und zuletzt mit siedendem Alkohol gewaschene Niederschlag wird bei 100° getrocknet und gewogen. Das Waschen mit Alkohol ist so lange fortzusetzen, bis das Filtrat nicht mehr braun oder rot, sondern blaßblau gefärbt abläuft. Das getrocknete Indigotin wird verascht und die geringe Aschenmenge in Abzug gebracht.

E. Stolba (Dy. Calic. Printer; Färberztg. 1894/95, 110) verfährt ähnlich. Er extrahiert mit Salzsäure, wäscht mit Ammoniak, dann mit Alkohol, wiegt und verascht.

Voeller (Zeitschr. f. angew. Chem. 4, 110; 1891) ermittelt in dem zuvor chemisch gereinigten Indigo den Stickstoff nach Kjeldahl und berechnet durch Multiplikation der gefundenen Zahl mit 9,36 das Indigoblau.

Bestimmungen des Indigotingehaltes durch Sublimation sind trotz guter Resultate, die Tennant (Journ. Amer. Chem. Soc. 6, 185; Chem. Ind. 7, 297) erhalten haben will, der Unsicherheit wegen nicht zu empfehlen.

Die Extraktionsmethode beruht auf der Behandlung einer gewogenen Probe des Indigos mit einem geeigneten Lösungsmittel und Abwiegen des aus der erhaltenen Lösung krystallisierten Indigotins.

Hönig (Zeitschr. f. angew. Chem. 2, 280; 1889) extrahiert den mit Bimssteinsand gemengten Indigo in einem besonderen Extraktionsapparat mit Anilin oder Nitrobenzol. Das aus der eingeengten Lösung nahezu vollständig in Krystallen ausgeschiedene Indigotin wird nach dem Verdünnen der konzentrierten Lösung mit dem 5—6 fachen Volumen Alkohol gewogen und aus dem erhaltenen Gewicht und unter Berücksichtigung des Lösungskoeffizienten des Lösungsmittels für Indigoblau der Gehalt berechnet.

J. Schneider (Zeitschr. f. anal. Chem. 34, 347; Klauser, Österr. Chem.-Ztg. 1899, 521) gewinnt aus der zu untersuchenden Probe den Farbstoff durch Extraktion mit kochendem Naphtalin und trennt dieses dann von ersterem durch Äther.

Brandt (Rev. intern. Falsific. 10, 130) ersetzt in Schneiders Verfahren das Naphtalin durch Anilin, da beim Filtrieren der ätherischen Naphtalinlösung Naphtalin leicht auskrystallisiert und große Mengen Äther zum Auswaschen nötig sind. Man extrahiert 0,2 g Indigo im Soxhlet-Extraktor ½—1 Stunde mit Anilin und läßt erkalten. Das Indigotin krystallisiert aus. Dann setzt man Wasser und Salz-

säure zu, um alles Anilin in Lösung zu bringen, filtriert durch ein tariertes Filter, wäscht mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion und schließlich mit Alkohol, der höchstens 0,5 % des Gesamtindigotins löst.

Nach A. Brylinski (Bull. Soc. Ind. Mulh. 1898, 33) ist die Bestimmung des Indigotins durch siedendes Anilin mit zwei Fehlerquellen behaftet.

Einmal wird durch länger dauernde (3—4-stündige) Einwirkung von Anilin ein Teil des Indigotins zerstört (bis zu 30—40 %) und andererseits enthält das aus Anilin krystallisierte Indigotin molekular gebundenes Anilin (zirka 10 %). Da Brandt nur zirka ½ Stunde kocht, so können sich bei seiner Arbeitsweise die beiden Fehler ungefähr ausgleichen, so daß das Endresultat ein genügend genaues ist.

Das Verfahren von B. W. Gerland (Journ. Soc. Chem. Ind. 15, 15 beruht auf der Anwendung von Nitrobenzoldämpfen. Zur Extraktion hat er einen besonderen Apparat zusammengestellt, der die Extraktion und Krystallisation des Indigotins in einer halben Stunde ausführen läßt. Aus der erkalteten Lösung scheidet sich das Indigotin in feinen Krystallen aus. Nur eine Kleinigkeit davon bleibt in Lösung, und dieser Fehlerquelle weicht Gerland dadurch aus, daß er das Nitrobenzol vor dem Gebrauche kalt mit Indigotin sättigt. Die Indigotinkrystalle enthalten noch 3—6 % Unreinigkeiten, die ihnen durch Behandeln mit Salzsäure oder besser mit Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd entzogen werden, bevor man sie wiegt. Nach Gerland ist diese Bestimmung mit einem Fehler von 0,1 bis 0,2 % behaftet, weil das Indirubin in kaltem Nitrobenzol etwas leichter löslich sei als das Indigotin. (Nach Rawson (Journ. Dyer and Col. 1896, 83) ist Indirubin nicht nur etwas, sondern ziemlich viel leichter löslich in kaltem Nitrobenzol als das Indigotin; er glaubt deshalb, daß der Fehler größer sei.)

A. Brylinski (Bull. Soc. Ind. Mulh. 1898, 37) schlägt als Lösungsmittel Eisessig vor. Das Prinzip der Methode beruht auf der Tatsache, daß Eisessig bei Siedehitze beträchtliche Quantitäten von Indigotin zu lösen vermag, während 20- bis 30 proz. Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur davon nichts aufnimmt. Die Operation wird in einem Soxhlet ausgeführt und hat allerdings den Nachteil, ziemlich viel Zeit in Anspruch zu nehmen. Um 0,150 g Indigo zu erschöpfen, bedarf es eines fünfstündigen Kohobierens. Ist die Extraktion beendet, so gießt man die Eisessiglösung in ein Becherglas und verdünnt mit dem vierfachen Gewicht kalten Wassers. Der Niederschlag wird auf ein tariertes Filter gebracht, mit kochendem Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen, bei 110° getrocknet und gewogen.

Eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Indigos in Substanz und auf der Faser wird von R. Möhlau und M. R. Zimmermann folgendermaßen beschrieben (Z. f. Farben- u Text.-Chem. 1903, 189):

Man wiegt 0,1 g pulverisierten und durch Seidensieb Nr. 10—16 gebeutelten Indigo in einem Glaskölbchen von 100 ccm Kapazität ab, gibt einige böhmische Granaten hinzu, übergießt ihn mit 50 ccm Essigschwefelsäure (Mischung von 100 ccm Eisessig und 4 ccm konzentrierter Schwefelsäure) und erwärmt auf dem lebhaft siedenden Wasserbade während 15 Minuten unter zeitweisem Umschwenken. Die Lösung wird durch ein gehärtetes und mit Essigschwefelsäure getränktes Papierfilter von 10 ccm Durchmesser oder durch einen Neubauerplatintiegel in ein Becherglas von 300 ccm Inhalt filtriert und das Kölbchen und das Filter bzw. der Tiegel mit warmer Essigschwefelsäure ausgespült und ausgewaschen, bis der Ablauf farblos ist. Hierzu werden weitere 50 ccm gebraucht. Dem Filtrat fügt man noch 50 ccm Essigschwefelsäure hinzu, erhitzt es auf 70^0 und mischt es unter heftigem Rühren mit dem Glasstab anfangs tropfenweise, nach begonnener krystallinischer Abscheidung des Indigblaus in dünnem Strahl mit 100 ccm siedend heißem Wasser. Nach freiwilligem Erkalten wird die Mischung durch einen gewogenen Neubauerplatintiegel oder durch ein bei 105^0 getrocknetes, gewogenes Filter aus gehärtetem Papier filtriert. Der Filterrückstand wird erst mit 50 ccm heißer verdünnter Salzsäure (1 : 10), dann mit 50 ccm heißem Wasser und schließlich mit 2 bzw. 5 ccm 95-proz. kaltem Alkohol ausgewaschen und der Tiegel bzw. das Filter bei 105^0 während einer Stunde getrocknet und dann gewogen.

In dem so erhaltenen Indigblau ist noch ca. 0,2 % Asche enthalten, die durch Glühen bestimmt werden kann und bei Naturindigo zu berücksichtigen ist. Bei synthetischem Indigo kommt sie nicht in Betracht, weil nur der dritte Teil davon in Rechnung zu setzen ist (s. später).

In dieser Form ist die Methode exakt für die Bestimmung des Indigoblaugehaltes im Naturindigo.

Bei der Analyse **synthetischen Indigos** ist zu berücksichtigen, daß er 3—10 % roten Farbstoff enthalten kann, und daß nur 75 % des letzteren beim Ausfällen des Blaus in Lösung bleiben. Der genaue Indigoblauwert wird dadurch erhalten, daß man den Analysengang mit dem gereinigten Indigblau so oft wiederholt, bis nicht mehr ein rot gefärbtes, sondern ein farbloses Filtrat erhalten wird.

Einfacher gelangt man zum genauen Indigblauwert auf rechnerischem Wege dadurch, daß man zum analytisch ermittelten Indigblauwert ein Summe addiert, die sich zusammensetzt aus den für Feuchtigkeit, organische Fremdkörper und für Asche ermittelten Werten. Die Differenz der Gesamtsumme von 100 entspricht 75 % des roten Begleitfarbstoffes.

Der w a h r e I n d i g b l a u g e h a l t ergibt sich daher nach Abzug des dritten Teiles dieser Differenz vom analytisch ermittelten Indigblauwert.

Der F e u c h t i g k e i t s g e h a l t berechnet sich aus der Differenz der Wägungen von 0,5 g Indigo vor und nach zweistündigem Trocknen bei 105^0; der A s c h e n g e h a l t aus der Differenz der Wägungen von 0,5 g bei 105^0 getrocknetem Indigo vor und nach dem Glühen im Platintiegel.

Das Gewicht der unlöslichen organischen Fremdkörper wird zweckmäßig im Neubauerplatintiegel bestimmt. Der im Tiegel bleibende Rückstand ist dann nur noch mit heißem Wasser auszuwaschen und der Tiegel während einer Stunde bei 105° zu trocknen und zu wägen. Da dieser organische Rückstand aschehaltig ist, so ergibt der Glühverlust seinen richtigen Wert[1]).

Von der großen Anzahl der Reduktions- und Oxydationsmethoden[2]) heben wir hier nur einige entweder ganz zuverlässige oder rasch ausführbare hervor.

Reduktions- (Küpen-) Methoden. Sie lassen im allgemeinen den Gehalt an Indigfarbstoff zu niedrig finden infolge zu weit gehender Reduktion des Indigweiß, wobei sich teilweise in Indigblau nicht zurückzuoxydierende Verbindungen bilden. Alle Küpenmethoden, bei denen Alkohol (worin Indirubin löslich ist) zur Verwendung kommt (wie z. B. bei der von Rau [Journ. Amer. Chem. Soc. 1885, 16] modifizierten Fritscheschen Methode), teilen mit der oben erwähnten Extraktionsmethode von Hönig den Nachteil, daß das Indigblau allein zur Bestimmung gelangt. Die Reduktionsmethoden eignen sich aber — sofern man nur Indigblau und Indigrot zusammen bestimmt, event. kann man ja noch nachträglich das letztere durch Extraktion des gewogenen Gesamtniederschlages mit Alkohol in einem Extraktionsapparat bestimmen — ganz gut zur Prüfung des Indigos, der ebenfalls in Küpenform Verwendung findet. Wird er dagegen zur Herstellung von Karmin usw. benutzt, so sind die Oxydationsmethoden am Platze.

Eine rasche Bestimmung gestattet das Verfahren von Owen (Journ. Amer. Chem. Soc. 1889, 178). Man wägt auf einem Uhrglase 1 g fein gepulverten Indigo ab, trocknet bei 100°, reibt den Farbstoff mit Wasser zu einer sehr dünnen Paste und spült diese in einen $\frac{1}{4}$ Liter-Meßkolben. Alsdann fügt man 3 g Zinkstaub und 6 g Ätznatron hinzu und füllt bis wenig oberhalb der Marke auf, da das Volumen in ein bis zwei Stunden sich etwas verringert. Man schüttelt den Kolben zeitweise. Bei zu weit gehender Reduktion (die also die Bestimmung entschieden zu niedrig ausfallen lassen würde) zeigen sich in der gelben Flüssigkeit rötliche oder bräunliche Streifen. Wurde zuviel Zink genommen, so tritt Schaum auf. Nach beendeter Reduktion hebt man 50 ccm der klaren Flüssigkeit ab, läßt dieselben $\frac{1}{4}$ Stunde an der Luft sich oxydieren, säuert dann mit Salzsäure an, filtriert durch ein bei

---

[1]) Grandmougin hält diese Methode in der Praxis für nicht anwendbar. (Z. f. Farben- u. Textil-Ch. 2, 275.)

[2]) Eine sehr eingehende Zusammenstellung und kritische Beleuchtung der verschiedenen Methoden zur Wertbestimmung des Indigos hat von Cochenhausen in der Leipziger Monatsschrift f. Textilindustrie (1888, Nr. 8 bis 10) gegeben. (Vergl. auch desselben Verfassers Zusammenstellung der Indigobestimmungs-Methoden in Muspratts Chemie, Braunschweig, Vieweg, 1889, III. Bd., 3. Lief., 153—162.) Auch Rawson hat eingehende kritische Besprechungen der verschiedenen Indigomethoden veröffentlicht. (Chem. News 1885, 255; 1888, 7, 19, 29, 34.)

60*

100° gewogenes (resp. mit einem gleich schweren anderen tarierten) Filter, wäscht sorgfältig aus, trocknet bei 100° und wägt.

Will man den Indigo mittels einer Küpenmethode möglichst genau bestimmen, so wendet man das Verfahren von Rawson in seiner neueren Modifikation (Chem. News 1888, 7, 19, 29 und 34) an, das sich sehr gut bewährt hat. Man darf hierzu zunächst einer Hydrosulfitlösung. Man füllt eine Flasche von etwa $^{1}/_{10}$ Liter Inhalt mit gedrehtem Zinkblech, das man mit einer Natriumbisulfitlösung vom spez. Gew. 1,30 übergießt. Nach etwa einstündigem Stehen der verkorkten Flasche ist der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden, worauf man die Flüssigkeit dekantiert und in einer Flasche mit 1 Liter Wasser, das ungefähr 10 g frisch gelösten Kalk suspendiert enthält, gut mischt. Die geklärte Flüssigkeit hebert man ab und überschichtet sie mit Petroleum[1]).

Nun bringt man 1 g mit Wasser zu einer dünnen Paste verriebenen Indigos in einen Glaskolben und fügt 500—600 ccm Kalkwasser zu. Der Kolben ist mit einem vier Durchbohrungen tragenden Kautschukstopfen verschlossen. Durch die eine Durchbohrung geht ein mit Quetschhahn verschließbarer Heber, durch die zweite die Röhre eines Hahntrichters, und die bei den anderen dienen zum Ein- und Ableiten von Steinkohlengas. Nachdem man mit dem Zuleiten des Gases begonnen hat, erhitzt man die Flüssigkeit auf etwa 80°, läßt durch das Trichterrohr 100—150 ccm Natriumhydrosulfitlösung zufließen und erhitzt ½ St. lang bei einer dem Siedepunkt naheliegenden Temperatur. Hierauf läßt man absetzen, hebert 500 ccm ab und ermittelt genau das Volumen der rückständigen Flüssigkeit.

Die 500 ccm Flüssigkeit werden nun in einem Erlenmeyerschen Kolben gebracht und 20 Minuten Luft hindurchgesaugt, die das überschüssige Hydrosulfit zu Sulfit, das Indigweiß zu Indigblau oxydiert. Man fügt noch Salzsäure hinzu, um etwa gebildeten kohlensauren Kalk in Lösung zu bringen, filtriert den aus Indigotin und Indigrubin bestehenden Niederschlag auf einem bei 100° gewogenen resp. mit einem gleich schweren zweiten Filter tarierten Filter, wäscht sorgfältig aus, trocknet den wägt.

Enthält die mit Hydrosulfit zu titrierende Indiglösung Eisenoxyd, so fallen die Resultate zu hoch aus. Die Methode gibt sehr gute Resultate, erfordert aber besondere Aufmerksamkeit.

---

[1]) Die Hydrosulfit-Methode hat durch die Einführung des Hydrosulfits in Pulver eine wesentliche Vereinfachung erfahren. Nach dem Werke „Indigorein" der Badischen Anilin- und Sodafabrik (1908) kann die Bereitung der Hydrosulfitlösung wie folgt geschehen (S. 17 u. ff.). 3—4 g Hydrosulfit konz. B. A. S. F. Pulver werden in 1 Liter kaltem, destilliertem Wasser, dem man zuvor 25 ccm Natronlauge von 25° Bé zugesetzt hat, gelöst und die Lösung in einem passenden Gefäß (s. Figur loc. cit.) unter Leuchtgas gestellt. Eine etwaige geringe Veränderung der Hydrosulfitlösung spielt keine Rolle, da bei jeder Analyse erst der Wirkungswert der Lösung am Gebrauchstyp festgestellt und unmittelbar darauf das zu untersuchende Muster titriert wird. (Bezüglich aller Einzelheiten und der weiteren Ausführung muß auf das Originalwerk verwiesen werden. — S. auch: Zeitschr. f. Farben-Ind. 1909, 121, 137.)

Ein ähnliches Verfahren empfiehlt M. Allhausse (Zeitschr. f. angew. Chem. 11, 288; 1898).

Brylinski (Bull. Soc. Ind. Mulh. 1897, 67, 336) macht den Vorschlag, den zu untersuchenden Indigo zunächst zu sulfonieren und die Karminlösung mit einer Hydrosulfitlösung von bekanntem Wirkungswerte zu titrieren. Über die Ausführung macht er folgende Angaben.

Man verdünnt Bisulfit des Handels bis zu 1,25 spez. Gew., gibt davon 100 ccm in einen Kolben, schüttelt 5 Minuten mit 20 g Zinkstaub um, verdünnt auf 1 Liter, neutralisiert mit Kalk und filtriert rasch. Für den Gebrauch verdünnt man auf $^1/_5$.

Der Apparat besteht aus einer dreifach tubulierten Flasche; in die erste Öffnung gibt man einen Scheidetrichter; durch die zweite wird ein Glasrohr eingeführt, das durch einen mit Quetschhahn versehenen Kautschukschlauch in Verbindung mit der Bürette steht; die dritte ist mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen versehen, der die Einfuhr von Leuchtgas und dessen fortlaufende Zirkulation im Apparat gestattet. Das austretende Gas wird in irgendeinem Brenner verbrannt.

Man bringt in den Apparat eine bestimmte Menge von Indigokarmin, den man durch tropfenweises Hinzufließenlassen von Hydrosulfit genau reduziert. Dann läßt man durch den Scheidetrichter eine gemessene Menge von Indigo-Typ-Lösung in den Apparat eintreten und bestimmt die Menge Hydrosulfit, welche zur Reduktion derselben erforderlich ist. Z. B.:

25 ccm	Indigo rein[1])	verlangen	10.1 ccm Hydrosulfit
25 -	- käuflich[1])	-	4,7 - -

somit sind 47 % Indigo-Typ im Handelsindigo enthalten.

Diese Methode bietet zwei Unbequemlichkeiten: das Arbeiten im Leuchtgasstrome und die große Unbeständigkeit der Hydrosulfitlösung, die an der Luft den Titer sehr schnell ändert.

Nach A. Wangerin und D. Vorländer wird zur Titration des Indigos mit Hydrosulfit folgendermaßen verfahren (Zeitschr. f. Farb.- u. Textil-Chem. 1902, 281. Siehe auch Indigobroschüre der B. A. S. F., S. 26 [1900]).

Darstellung des reinen Indigos. Die Handelsmarke „Indigorein B. A. S. F. in Pulver", enthaltend 98 % Indigo, wird durch Umküpen raffiniert und zu diesem Zwecke 1 Teil Indigo in

12	Teilen	Natronlauge (spez. Gew. 1,21)
30	-	konzentriertem Hydrosulfit und
10	-	Wasser

gelöst, indem man das Gemisch unter zeitweiligem gelinden Umschwenken bei 40—50° unter Leuchtgas digeriert. Nach erfolgter Lösung wird die Küpe möglichst schnell filtriert und der Indigo aus dem klaren gelben oder grünlichen Filtrate mit Luft ausgeblasen. Man sammelt den Indigo je nach den Mengen auf einem gehärteten Filter oder auf

---

[1]) 2 g Indigo im Liter in Form von Sulfonsäure.

Preßleinen und wäscht ihn der Reihe nach mit heißem Wasser, heißer verd. Salzsäure (1 Liter Wasser, 30 ccm reiner rauch. Salzsäure), Wasser (auf Salzsäure) und schließlich wiederholt mit Alkohol und etwas Äther aus. Alsdann trocknet man den Indigo bei 105—110° bis zur Gewichtskonstanz. Aus 20 g käuflichen Indigos werden 16—18 g reiner Indigo erhalten. Dieser, als 100 proz. angesetzt, dient als Typ für die Einstellung der zu analysierenden Indigolösungen.

Sulfonierung des Indigos. 1,000 g 100 proz. Indigo, aufs feinste zerrieben, wird in einem kleinen trockenen Kölbchen mit 10 ccm 94 proz. Schwefelsäure übergossen und unter zeitweiligem Umschütteln eine halbe bis eine Stunde im kochenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit in ein Becherglas gegossen, in dem sich 100 bis 180 ccm Wasser befinden; dann wird die blaue Lösung durch ein gehärtetes Filter abgesogen[1]), mit warmem Wasser nachgewaschen und nach dem völligen Erkalten auf einen Liter aufgefüllt.

Herstellung der Hydrosulfitlösung. Man sättigt ½ Liter Bisulfitlösung (spez. Gew. 1.37—1.39) mit Schwefeldioxyd, verdünnt mit ¾ Liter Wasser und trägt bei äußerer (Eis-) Kühlung und Überleiten von Leuchtgas allmählich einen Brei aus 35 g Zinkstaub und ¼ Liter Wasser unter gelindem Umschwenken ein, läßt sodann ein bis zwei Stunden absetzen und hebt die klare Lösung in eine Zweiliterflasche ab, in der sich 200 ccm 25 proz. Kalkmilch befinden, schüttelt einmal gut durch und läßt über Nacht in einer Leuchtgasatmosphäre stehen. Alsdann gießt man die Flüssigkeit vom Bodensatz klar ab und setzt einige ccm Kalilauge zu (5—7.5 ccm, spez. Gew. 1,383), bis die Lösung deutlich alkalisch reagiert.

Man bestimmt zunächst annähernd dem Wirkungswert der Hydrosulfitlösung in der Weise, daß man in ein kleines Kölbchen 50 ccm 0,1 proz. Indigolösung gibt und zu dieser aus einem graduierten Stechheber bis zur Entfärbung Hydrosulfitlösung zutropfen läßt. 50 ccm 0,1 proz. Indigolösung verlangen zur Titration 1,5—2 ccm der nach obiger Vorschrift bereiteten Hydrosulfitlösung.

Im allgemeinen empfiehlt sich die Verwendung einer Hydrosulfitlösung, von der zur Titration von 100 ccm 0.1 proz. Indigolösung 30 bis 40 ccm erforderlich sind (Faktor 0.02—0,03).

Die Hydrosulfitlösung behält im Laufe eines Vor- oder Nachmittags ihren Titer bei, falls sie, mit Benzol überschichtet, in einer Leuchtgasatmosphäre aufbewahrt wird und vorschriftsgemäß alkalisch reagiert.

Bei der Titration erhält man nur dann zuverlässige und miteinander vergleichbare Resultate, wenn das Verhältnis vom Indigo zum Wasser das gleiche bleibt. Für jeden Wasserzusatz muß eine entsprechende Korrektur angebracht werden, die den mit dem Wasser hineingebrachten Mengen Luftsauerstoff proportional ist. Zur genauen Ermittelung der Korrektur titriert man je 50 ccm 0,1 proz. Indigolösung

---

[1]) Das Filtrieren dient hier hauptsächlich zur Probe darauf, daß nicht Indigoteile der Sulfonierung entgangen sind.

teils für sich, teils unter Zusatz von verschiedenen abgemessenen Mengen destillierten Wassers.

Beispiel:

Zur Titration angewendet je 50 ccm Indigolösung	I	II	III	IV	V	VI	VII
	Verbraucht an Hydrosulfitlösung in ccm		Differenz von I u. II	Differenz auf 50 ccm H_2O berechnet	Mittlere Korrektur für das angewendete H_2O	Korrigierte Werte (Differenz von IV u. V)	Differenz von I u. VI
unverdünnt	16,20	—	—	—	—	—	—
mit 50 ccm H_2O verdünnt	—	17,3	1,10	1,10	1,10	16,20	0,00
- 100 - - -	—	18,38	2,18	1,09	2,20	16,18	— 0,02
- 150 - - -	—	19,60	3,40	1,13	3,30	16,30	+ 0,10
- 200 - - -	—	20,50	4,30	1,07	4,40	16,10	— 0,10
- 250 - - -	—	21,75	5,55	1,11	5,50	16,25	+ 0,05

Die Korrektur für den Luftsauerstoff im Wasser beträgt in diesem Falle für je 100 ccm Wasser 2,20 ccm Hydrosulfitlösung.

Bei der Berechnung des Faktors der Hydrosulfitlösung muß gleichfalls eine Korrektur für den Luftsauerstoffgehalt derjenigen Wassermenge, in welcher der titrierte Indigo gelöst ist, angebracht werden. Hierbei spielt die Anwesenheit der Schwefelsäure (1 : 100), die zur Lösung des Indigos diente, keine Rolle. Es genügt somit der für destilliertes Wasser in der oben beschriebenen Weise festgestellte Wert.

Was die Berechnung des Faktors der Titrierflüssigkeit anlangt, so entsprechen 1000 ccm N.-Hydrosulfitlösung einem Grammäquivalent = 131 g Indigo oder 1 g Indigo = 7,633 ccm N.-Lösung. Gebraucht man z. B. wie oben 16,20 ccm Hydrosulfitlösung, nach Abzug der Korrektur 15,10 ccm für 50 ccm 0,1 proz. Indigotyplösung (= 0,05 g Indigo), so ist nach der Gleichung:

$$15{,}10 : 0{,}05 \times 7{,}633 = 1 : f$$
$$f = 0.02527$$

Der Faktor der vorliegenden Titrierflüssigkeit = 0,02527.

Die Korrektur für den Luftsauerstoff zu je 100 ccm 0,1 proz. Indigolösung bezeichnet man als Wasserwert; er beträgt im vorliegenden Fall 2,2 × 0,02527 =0,0556 ccm N.- Hydrosulfitlösung.

Die für den Wasserwert erhaltenen Zahlen stimmen im großen und ganzen überein, differieren aber immerhin je nach Temperatur und Aufbewahrung des Wassers so sehr, daß man die Zahlen nicht als Konstante, entsprechend der Löslichkeit von Luft im Wasser, abrechnen darf. Man muß den Wasserwert für jede Analysenreihe besonders ermitteln. Wangerin und Vorländer geben die bei Zimmertemperatur (17—20°) erhaltenen Werte in folgender Zusammenstellung S. 952:

Analysen mit Hilfe der modifizierten Hydrosulfitmethode.

Nachdem einerseits die Typlösung von 100 proz. Indigo, andererseits die Lösung des zu analysierenden Indigos mit gewöhnlichem de-

Zur Titration verwendet	Verbrauch an $\frac{1}{n}$ Hydrosulfit	Theoretisch berechneter Verbrauch an $\frac{1}{n}$ Hydrosulfit	Wasserwert = Korrektur, angegeben in ccm $\frac{n}{1}$ L.	Korrektur in Proz.
0,1 g Indigo in 100 ccm wäßriger Lösung	0,8178		0,0545	6,7
	0,8212		0,0579	7,1
	0,8236		0,0603	7,3
	0,8189		0,0556	6,8
	0,8237		0,0604	7,3
	0,8234	0,7633	0,0601	7,3
	0,8246		0,0613	7,4
	0,8172		0,0539	6,6
	0,8176		0,0543	6,6
	0,8122		0,0489	6,0
	0,8122		0,0489	6,0

stillierten Wasser hergestellt ist, titriert man abgemessene Volumina beider Lösungen mit Hydrosulfit. Den Wasserwert findet man durch Titration eines bestimmten Volumens der Typlösung, die mit einer abgemessenen Menge destillierten Wassers verdünnt ist. Das Wasser ist unter denselben Bedingungen aufzubewahren wie die Indigolösungen.

Man erhält z. B. bei der Analyse von Bengalindigo folgende Zahlen:

1 g Indigotyp in 1000 ccm:

	Hydrosulfitlösung
100 ccm erfordern	31,60 ccm
100 - + 100 ccm Wasser erfordern .	33,94 -

1 g Bengalindigo in 1000 ccm:

100 ccm erfordern	21,80 -

Daraus ergibt sich der abzuziehende Wasserwert für 100 ccm Indigolösung zu 2.34 ccm (33,94—31,60), d. h. es erfordern tatsächlich:

	Hydrosulfitlösung
100 ccm 0,1 proz. Indigotyplösung . . .	29.26 ccm
100 - 0,1 - Bengalindigolösung . .	19,46 -

Demnach ist nach der Gleichung:

$$29{,}26 : 0{,}1 = 19.46 : x$$
$$x = 0{,}0665$$

der Gehalt des Bengalindigos zu 66,5 % ermittelt.

G. Engel ((Bull. Soc. Ind. Mulh. **1895**, 61; **1897**, 337) hat ebenfalls eine Titriermethode ausgearbeitet. Der Indigo wird in Karmin übergeführt und dann mit einer Vanadylsulfatlösung, deren Titer bestimmt ist, im Kohlensäurestrom titriert.

Ed. Knecht und Eva Hibbert (Ber. **38**. 3318; 1905 und **40**, 3819; 1907) empfehlen die Titantrichloridmethode, deren Ausführung sich rascher vollzieht als die gravimetrische Methode. Die Endreaktion ist schärfer als bei der Permanganatmethode, sofern man in weinsaurer Lösung arbeitet. Für unreine Indigosorten eignet sie sich infolge des ungenügenden Farbenumschlages nicht.

Auch Thioindigo läßt sich mit Titanchlorid titrieren.

Oxydationsmethoden. Rawson (Chem. News 1885, 255) hat die ursprünglich von Mohr (Dinglers, polyt. Journ. 132, 363) angegebene Titrationsmethode mit Permanganat wesentlich verbessert, indem er den die Resultate beträchtlich erhöhenden schädlichen Einfluß der auf Permanganat ebenfalls einwirkenden Verunreinigungen des Indigos durch Ausfällen und Auswaschen der Indigblausulfonsäure mit Kochsalzlösung möglichst zu beseitigen suchte.

$\frac{1}{2}$—$1\frac{1}{4}$ g des fein gepulverten Indigos werden zunächst mit der gleichen Gewichtsmenge von gemahlenem Glase gemischt. Alsdann trägt man die Mischung allmählich und unter beständigem Umrühren in 20 ccm konz. Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,845 ein, wobei man den Mörser noch mit etwas gemahlenem Glase nachspült. Nach einstündigem Erhitzen auf 90—95^0 verdünnt man die gebildete Indigosulfonsäure auf 1 Liter, filtriert und mischt 50 ccm des Filtrats in einem kleinen Erlenmeyerkolben mit 50 ccm Wasser und 32 g Kochsalz. Nach zweistündigem Stehen wird filtriert, der Niederschlag mit gesättigter Kochsalzlösung ausgewaschen, alsdann in heißem Wasser gelöst, 1 ccm Schwefelsäure hinzugefügt, auf 300 ccm verdünnt und mit einer Permanganatlösung titriert, die 0,5 g $KMnO_4$ im Liter enthält. Zunächst bemerkt man keine Änderung der dunkelblauen Farbe, nach und nach geht sie aber durch Grün in Lichtgelb über. Dieses (und nicht etwa die beginnende Rotfärbung) ist der scharf und deutlich zu erkennende Endpunkt der Titration. Man hat dann noch eine Korrektur anzubringen für die geringe Löslichkeit des indigosulfonsauren Natriums in gesättigter Kochsalzlösung, die nach Rawson 0,0008 g beträgt. Wesentlich ist, daß die Titrierung stets unter möglichst denselben Umständen und namentlich nahezu mit denselben Mengen wirksamen Farbstoffes ausgeführt wird.

Nach Rawson (Journ. Soc. Chem. Ind. 18, 251) kann es Java-Indigosorten geben, die auch nach der obigen Methode eine höhere Permanganatzahl zeigen, als ihrem Färbevermögen entspricht. Es rührt dies von einem gelben Farbstoff her, dessen Anwesenheit am besten durch Übergießen einer Probe des gepulverten Indigos in einer Schale mit Natronlauge oder Ammoniak konstatiert werden kann, wobei sich die Lösung sofort tief färbt.

In diesem Falle muß man für die Bestimmung des Indigotins die gewogene Probe mit verdünntem Ammoniak oder besser mit Alkohol erhitzen, auf ein Asbestfilter gießen und den Filterrückstand dann wie gewöhnlich für die Indigobestimmung in Schwefelsäure lösen. Es ist zu beachten, daß durch Alkohol oder Ammoniak außer dem gelben Farbstoff auch das Indirubin in Lösung gebracht wird.

Großmann (Journ. Soc. Chem. Ind. 1905, 308; Chem.-Ztg. 29, 333; 1905) empfiehlt folgende Modifikation der Rawsonschen Methode. 1 g Indigo wird mit 20 g Schwefelsäure (spez. Gew. 1,845) während einer Stunde auf 90^0 C erhitzt und das Reaktionsprodukt mit Wasser auf 1 Liter verdünnt. 100 ccm dieser Lösung werden sorgfältig mit reinem,

gewogenem Calciumcarbonat neutralisiert. Die Verunreinigungen werden mit dem Calciumsulfat niedergeschlagen, während Indigodisulfonsäure vollkommen in Lösung bleibt. Man läßt absetzen, filtriert die Hälfte der Lösung und titriert mit Kaliumpermanganatlösung, die vorher auf reinen Indigo eingestellt wurde.

Ed. Donath und Rob. Strasser (Zeitschr. f. angew. Chemie 7, 11, 47; 1894) unterwerfen den Indigo vor der Sulfonierung einer besonderen Reinigung. Sie gehen dabei von folgenden Erwägungen aus.

Die Wertbestimmung des Indigos fällt nicht mit der Ermittlung des Gehaltes an Indigotin zusammen, denn nach den in der Indigofärberei gemachten Erfahrungen wird die Intensität der Färbung, die Farbennuance voraussichtlich auch vom Indigrot und Indigbraun beeinflußt. Doch ist für das Färbevermögen, die Ergiebigkeit beim Färben mit Indigo, in erster Linie sein Gehalt an Indigblau maßgebend. Die Ermittlung des Indigblaugehaltes ist somit in erster Linie zu seiner Beurteilung notwendig.

1 g des feinst zerriebenen Indigos wird in einem mit Glasstöpsel verschließbaren Wägefläschchen abgewogen und in demselben mit dem vierfachen Volum gut ausgeglühten Bimssteinsandes von ungefähr 1 mm Korngröße durch Drehen und Schütteln des Fläschchens innig gemengt. In einen Soxhlet-Szombathyschen Extraktionsapparat (Länge des oberen Rohres 18 cm, Durchmesser 3.5 cm) bringt man zu unterst eine festgestopfte Asbestschicht, so daß diese die seitliche Abflußöffnung des Rohres gerade gut verschließt, doch nicht zu weit in das Rohr selbst hineinragt, da sonst leicht später bei der Extraktion Verstopfungen eintreten können. Die Asbestschicht muß den höchsten Punkt des seitlichen Abflußrohres ein wenig überragen; auf diese kommt dann eine dünne Schicht Bimssteinsand, dann das Gemenge von Indigo und Bimssteinsand und dann der Sand, mit dem man das Mischfläschchen ausgespült hat. Die ganze Füllung des Extraktionsrohres hat etwa die Höhe von 5 cm. Man verbindet es nun unten mit einem destilliertes Wasser enthaltenden Kochkolben und oben mit einem Liebigschen Kühler, dessen Kühlrohr an einem Ende behufs Nachgießens von Flüssigkeiten zweckmäßig etwas trichterförmig erweitert ist. Man bringt zunächst das Wasser im Kolben zum lebhaften Sieden, und wenn sich Wasser bis zu einer gewissen Höhe im Extraktionsrohr kondensiert hat, läßt man von oben durch das Kühlrohr etwas verdünnte Salzsäure einfließen. Nach längstens 15 Minuten langem Sieden, event. nochmaligem Zufließenlassen verdünnter Salzsäure ist der Leim vollständig extrahiert, und man wäscht die entleimte Masse durch Einfließenlassen von heißem Wasser in das Extraktionsrohr völlig aus. Man entfernt den Kolben, der salzsaure Leimlösung enthält, und setzt das Extraktionsrohr auf einen Kolben, der zur Hälfte mit einem Gemenge von 4 Teilen Alkohol und 1 Teil Äther beschickt ist; durch Einstellen des Kolbens in ein zuvor schon zum Sieden gebrachtes Wasserbad wird das Indigorot vollständig extrahiert, was man daran erkennt, daß die anfangs intensiv braunrote Flüssigkeit aus dem Extraktions-

rohr farblos, höchstens kaum bemerkbar bläulich gefärbt abläuft. Man nimmt den Apparat auseinander, bringt das Extraktionsrohr in einen gewöhnlichen Trockenkasten und trocknet bei 100 bis 110° bis zur vollständigen Verflüchtigung von Äther und Alkohol. Man steckt nun in das herausragende Abflußrohr einen Asbestpfropfen, bringt so viel konzentrierte Schwefelsäure in das Extraktionsrohr, daß dessen Inhalt gerade von derselben bedeckt ist, wozu man etwa 30 ccm braucht, und hängt mittels Kupferdrähten das Extraktionsrohr in ein Luftbad. Dieses besteht aus einem kupfernen, unten geschlossenen Zylinder *A*, der mit einem angelöteten Ring einfach vertikal auf einem Dreifuß aufgestellt und von unten durch eine Gasflamme erhitzt werden kann. In dieses Luftbad wird auch ein Thermometer eingehängt. Wenn man den Apparat durch $1\frac{1}{2}$, längstens 2 Stunden bei 80° gelassen hat, so kann man sicher sein, daß die Sulfonierung des Indigotins eine vollständige geworden ist. Man nimmt den Apparat heraus, läßt ihn erkalten, entfernt den Asbestpfropf aus dem Abflußrohr, bringt ihn über einen Literkolben und gießt von oben destilliertes Wasser auf, wodurch die entstandene Indigoschwefelsäurelösung zum Abhebern gelangt und in den Kolben einfließt; sollte sich der Inhalt des Apparates, namentlich des Asbestpfropfens, durch kaltes Wasser nicht vollständig von Indigoblauschwefelsäure befreien lassen, so bringt man diesen in eine Porzellanschale und entfernt den letzten Rest der Indigoblauschwefelsäure durch Auskochen mit Wasser. Die im Literkolben vereinigten Flüssigkeiten läßt man erkalten und füllt mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf.

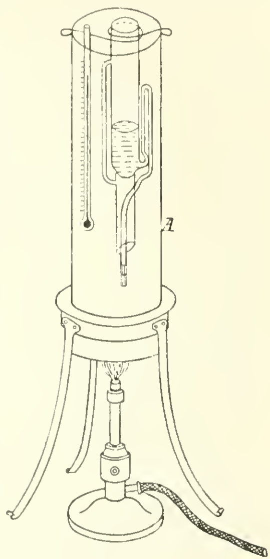


Fig. 55.

In 2 Versuchen werden je 100 ccm dieser blauen gut gemischten Lösung, nachdem sie vorher mit 400 ccm Wasser verdünnt wurden, mit Permanganatlösung (von solcher Konzentration, daß 1 ccm = 0,0099139 g Indigotin entspricht) bis zum vollständigen Verschwinden der grünen Färbung titriert.

Die Permanganatlösung wird am besten auf reines Indigotin gestellt, wobei man, um unter möglichst gleichen Umständen zu arbeiten, ebenfalls 1 g abwägt und die gleichen Mengen Schwefelsäure und gleiche Verdünnungsverhältnisse anwendet. Die Durchführung erfordert im ganzen ca. 3 Stunden.

Nach W. Holtschmidt (Zeitschr. f. angew. Chemie 12, 451, 475; 1899, haften der Permanganatmethode zwei Fehlerquellen an:

1. Bei zu starkem Erhitzen während des Sulfonierungsprozesses entwickelt sich schweflige Säure.

2. Beim nachherigen Titrieren der Indigosulfonsäurelösung mit $KMnO_4$ ist der Endpunkt schwer wahrzunehmen.

Die erste Fehlerquelle ist zu vermeiden, wenn man sowohl bei der Sulfonierung als auch später beim Verdünnen mit Wasser jede nennenswerte Entwicklung von Wärme zu verhindern imstande ist. Es empfiehlt sich, die Sulfonierung nicht mit konz. Schwefelsäure in der Wärme auszuführen, sondern sich hierzu einer konz. Schwefelsäure zu bedienen, die mit 40 % Phosphorsäureanhydrid versetzt ist; die Sulfonierung vollzieht sich dann bei gewöhnlicher Lufttemperatur in kurzer Zeit. Man verfährt in folgender Weise:

0,5 oder 1 g des feingepulverten, unentwässerten Indigos werden in einem etwa 7 cm langen Probierröhrchen von etwa 2 cm Durchmesser abgewogen und alsdann mit 10 ccm der 40 % P_2O_5 enthaltenden konz. Schwefelsäure übergossen, mit einem Glasstäbchen gut durchgeknetet, in einen Exsikkator gestellt und das Durchkneten von Zeit zu Zeit wiederholt. In etwa 2 Stunden ist der Sulfonierungsprozeß beendet, doch mag man, um sicher zu gehen, daß aller Indigo in die Disulfonsäure umgewandelt ist, das Gläschen über Nacht im Exsikkator stehen lassen. Nun beschickt man einen $^1/_2$- bzw. 1-Literkolben zu etwa $^1/_3$ mit Wasser, gießt durch einen Trichter die Sulfonierungsmasse hinzu, spült mit kaltem Wasser nach, füllt nahezu bis zur Marke auf und nach vollständigem Abkühlen genau bis zur Marke. Die Lösung wird jetzt durch ein großes doppeltes Papierfilter schnell filtriert und 25 ccm davon in einer großen Porzellanschale unter Zusatz von 100 bis 125 ccm Wasser mit $^1/_{100}$ N.-Permanganatlösung titriert.

(Die Lösungen sollen bald nach ihrer Herstellung titriert werden, da sie sich beim Stehen z. B. in einigen Wochen um mehrere Prozent abschwächen.)

Zur Vermeidung der anderen Fehlerquelle tut man gut, nicht auf Farbe, sondern auf Wolken zu titrieren, weil bei gewissen Indigosorten sonst ein genaues Beobachten der Endreaktion nicht mit Sicherheit möglich ist. Man gibt die Permanganatlösung tropfenweise zu (etwa 120—130 Tropfen in der Minute), bis die Flüssigkeit nur noch schwach grün gefärbt erscheint, während beim Umrühren durch Vermischen der Permanganatlösung mit derselben dunkle Wolken beobachtet werden. Nun läßt man immer nur noch je 2 oder noch besser je 4 Tropfen der Permanganatlösung unter einmaligem leichten Umrühren hinzufließen, so daß man die Wolken nicht stört, und beobachtet die Wolkenbildung in der Flüssigkeit. Nachdem diese vollständig verschwunden ist, liest man den Verbrauch an $KMnO_4$-Lösung ab und bringt hiervon 0,1 bzw. 0,2 ccm (je nachdem man zuletzt auf 2 oder 4 Tropfen titriert hatte) in Abzug. Durch ein zu schnelles Zufließenlassen der Permanganatlösung wird ein erheblicher Mehrverbrauch hervorgerufen; ferner ist die Menge des bei der Titration verwendeten Wassers keineswegs gleichgültig. Nimmt man zu viel Wasser, so wird vornehmlich bei ungünstigem Lichte ein Teil der zuletzt entstehenden Wolken leicht verdeckt werden.

O. Miller und J. Smirnoff haben den Wirkungswert des Indigotins gegen Kaliumpermanganat unter Anwendung von reinem Indigotin von neuem untersucht und gelangen auf Grund ihrer Resultate zu folgenden Schlüssen (Ber. 41, 1363; 1908; Chem. Zentralbl. 1908, II, 1134):

1. Bei der Oxydation des Indigotins in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat (unter Ausschluß von Nebenreaktionen) oxydieren 316,2 Teile Kaliumpermanganat 749,3 Teile Indigotin, oder 100 Teile Indigotin erfordern 42,26 Teile Kaliumpermanganat, Zahlenwerte, die mit den seinerzeit von Fr. Mohr gefundenen praktisch zusammenfallen.

2. Die Oxydation des Indigotins in schwefelsaurer Lösung verläuft nicht nach der bekannten theoretischen Gleichung, sondern nach einer Gleichung, deren einfachster Ausdruck der folgende ist:

$$C_{16}H_{10}N_2O_2 + O_{1,75} \quad \text{Ber. Sauerstoff } 28{,}00$$
$$\text{Gef. Sauerstoff } 27{,}93$$

(S. auch Heinisch Verbesserte Permanganatmethode. Appret 24, 115; Zeitschr. f. angew. Chemie 22, 1697; 1909).

Die verschiedenen Methoden der Indigountersuchungen sind in den letzten Jahren Gegenstand lebhafter kritischer Diskussion gewesen. Von bemerkenswerten Urteilen seien die folgenden erwähnt.

Möhlau (Zeitschr. f. angew. Chem. 16, 547; 1903) spricht sich folgendermaßen aus:

Beim natürlichen Indigo geben die Hydrosulfit- und die Essigschwefelsäuremethode annähernd gleiche, die Küpenmethode zu niedrige Resultate, die Permanganat- dagegen und die Hydrosulfitmethode ohne Berücksichtigung des Wasserwertes liefern zu hohe Resultate.

Doch auch bei Berücksichtigung des Wasserwertes ist die Richtigkeit der Hydrosulfitmethode nur eine scheinbare und zufällige, weil die beigemengten organischen Bestandteile auch Hydrosulfit beanspruchen.

Beim künstlichen Indigo liefert die Essigschwefelsäuremethode, erheblich niedrigere Werte als die Hydrosulfit- und Permanganatmethode weil sie allein das Indigblau direkt bestimmt; die Küpenmethode ergibt zu niedrige Resultate, weil bei ihr 4—10 % des reinen Indigoblaus zerstört werden.

Nach Möhlau ist z. Z. die Essigschwefelsäuremethode die beste und bequemste Methode.

Binz (Zeitschr. f. angew. Chemie 16, 572; 1903) schlägt für Anwendung des Indigos in der Färberei und im Druck die Bestimmung mittels Hydrosulfit (unter Ausschluß von Luft) oder mittels Permanganat vor; die erstere für natürlichen, Permanganat für künstlichen Indigo.

Bei der Darstellung von Indigo und Indigokarmin hält Binz die Anwendung des bekannten Oxydations- und Reduktionsverfahrens titrimetrisch und gewichtsanalytisch nebeneinander für notwendig.

Dr. W. Zänker (Färber-Z., Heft 20, 1903) äußert sich, wie folgt:

„. . . . Es ist sogar in den Kreisen der Analytiker darauf hingewiesen worden, daß die heute gebräuchlichen Methoden zur Gehalts-

bestimmung des Indigos schlecht übereinstimmen, und es ist von sachkundiger Seite behauptet worden, daß wir heute noch keine ganz zuverlässige Methode zur Bestimmung des Färbewertes von Indigo besitzen. Immerhin muß eine gute Analyse als das bessere Mittel zur Wertbestimmung des Indigos gegenüber dem Probefärben auf kleinen Versuchsküpen angesprochen werden. Ganz abgesehen davon, daß man durch Probefärben überhaupt niemals genaue Zahlen erhält, ist die Küpenführung im Laboratorium naturgemäß immer eine ganz unzuverlässige, und das schließliche Resultat hängt von allerlei kleinen Zufälligkeiten mehr ab als von der Qualität der Indigosorten.

Am besten und sichersten läßt sich der Wert von Indigo im laufenden Betrieb durch Kontrolle von Eingang und Ausgang berechnen, wobei eine richtige und zweckmäßige Küpenführung eine selbstverständliche Voraussetzung ist. Nur hierbei kann den durch die Küpenführung bedingten Zufälligkeiten genügend Rechnung getragen werden. Es ist diese Probe auf einen längeren Zeitraum nach Möglichkeit auszudehnen.

Ist es notwendig, sich in der kurzen Zeit von einigen Stunden über den Wert zweier Indigosorten zu entscheiden, so kann man die genau abgewogenen und den Preisen entsprechenden Quantitäten des Farbstoffes in rauchender Schwefelsäure in der Kälte oder in solcher von 60° Bé auf dem Wasserbade lösen. Die abgewogenen Indigomengen sollen sich zwischen 2 und 3 g bewegen, die schwefelsaure Lösung wird in einen Literkolben gespült und zur Marke aufgefüllt. Mit gleichen Mengen dieser Lösung werden alsdann gleich schwere Wollsträngchen in hellen Farbtönen ausgefärbt und es zeigen diese Färbungen alsdann nicht nur die größere oder geringere Ergiebigkeit der einen oder anderen Sorte, sondern auch deren Reinheit an. Diese Probe ist selbstverständlich nur eine vorläufige und ungefähre, sie hat aber neben der leichten und raschen Ausführbarkeit den großen Vorzug, daß ihre Resultate in der Regel mit denen der Küpenführung übereinstimmen."

(Vergleiche auch Brylinski, Bull. Soc. Ind. Mulh. 67, 331.)

Auf Grund einer Nachprüfung betreffend die Bestimmung des Indigos im Handelsindigo und in indigohaltigen Pflanzen kommen C. Bergtheil und R. V. Briggs (Journ. Soc. Chem. Ind. 25, 729; Chem. Zentralbl. 1906, II, 1531) zu folgenden Ergebnissen. Die Reduktion mit Hydrosulfit gibt trotz schwieriger Handhabung ziemlich gute Werte, wenn man die Lösung der Indigodisulfonsäure zuvor nach Großmann behandelt hat. Indirubin wird aber quantitativ mitbestimmt. Genau dasselbe gilt von der Titanchlorürmethode von Knecht. Mit der Essigsäure-Schwefelsäuremethode werden gute Resultate nur erhalten, wenn der Indigo bereits ziemlich rein ist; andernfalls muß das Verfahren häufig wiederholt werden. Indirubin wird zum Teil mitbestimmt.

Nach W. P. Bloxam (J. Soc. Chem. Ind. 25, 735; Chem. Zentralbl. 1906, II, 1532; Fischer. Jahresber. 1906, 133) können die Kaliumpermanganatmethoden in ihrer bisherigen Form nicht zur Untersuchung von Indigo verwendet werden; doch erscheint es möglich,

durch eine zweckmäßige Sulfonierung die Fehlerquellen der Methode auszuschalten. Er stellt vier Sulfonsäuren des Indigos dar.

Die Knechtsche Titantrichlorid-Methode erweist sich als abhängig von der Konzentration der Lösung des Indigos und des Titantrichlorids und ferner von dem Mengenverhältnis der Weinsäure und der Mineralsäure. Quantitative Reaktionen treten ein, wenn die Indigolösung 1 : 500 und die Titantrichloridlösung $^1/_{60}$ normal ist.

[S. hierzu: „The Analysis of Indigo" von Ch. Rawson (Journ. Dy. and Col. **1906**, 306).]

Erwähnt sei hier noch die zwar nur annähernde Resultate gebende, aber häufig (namentlich von Empirikern) angewendete Chlorprobe Schlumbergers (Dingl. 84, 369). Man löst gleiche Gewichtsmengen der miteinander zu vergleichenden Indigosorten in der 10—12 fachen Menge rauchender Schwefelsäure und verdünnt jede Lösung mit der gleichen Menge Wasser. Alsdann fügt man so lange zu der in einem Zylinderglase befindlichen blauen Flüssigkeit eine frisch bereitete Chlorkalklösung von bekanntem Gehalte, bis die blaue Farbe des Indigos verschwunden ist. Die erhaltenen Resultate vergleicht man mit den Zahlen, die man für reines, durch Sublimation von Indigo gewonnenes Indigblau erhält.

Von praktischem Werte ist auch die von Renard (Bull. Soc. Ch. **1887**, 41; s. auch A. Binz und F. Rung, Zeitschr. f. angew. Chemie **11**, 904; 1898) angegebene Bestimmung des Indigos auf der Faser. Man bereitet sich zunächst eine reduzierende Lösung durch Vermischen von 100 ccm Natriumhydrosulfitlösung, welche aus Natriumbisulfit von 35° Bé hergestellt wurde, mit 100 ccm Kalkmilch und Verdünnen der Mischung auf 2 L. 10 g des Stoffes werden nun mit dieser Lösung auf 60—70° erwärmt, wobei der Indigo rasch reduziert und Stoff und Flüssigkeit gelb gefärbt werden. Alsdann leitet man auf die im Kölbchen befindliche Flüssigkeit Leuchtgas unter zeitweiligem Umschütteln ein, dekantiert die farblose Lösung unter beständigem Einleiten von Leuchtgas schnell in einen Meßzylinder, mißt das Volumen der Flüssigkeit nach dem Erkalten (etwa 100 ccm), versetzt mit Salzsäure, filtriert nach 24 Stunden den Niederschlag auf ein kleines Filter, wäscht aus und trocknet. Hierauf löst man den Niederschlag samt Filter in ungefähr 10 ccm rauchender Schwefelsäure und titriert den Indigfarbstoff nach Müller (Jahresber. f. Chem. **1874**, 1019).

Renard fand auf diese Weise in mit Indigo gefärbten Baumwollproben 1,1—3,6 % an Indigfarbstoff vom Gewichte des Gewebes.

Auf gleiche Weise läßt sich der Indigogehalt von solchen Stoffen bestimmen, die mit Anilingrau grundiert oder mit Anilinblau oder Anilinviolett aufgefärbt sind.

Brylinski (Rev. Génér. Mat. Color. **1898**, 52; **1899**, 5; Bull. Soc. Ind. Mulh. **1898**, 287) schlägt für die Ermittlung des Indigogehaltes der Faser die Eisessigmethode (s. S. 945) vor. Unter Berücksichtigung einiger Modifikationen ist diese letztere nach Untersuchungen von A. Binz und F. Rung (Zeitschr. f. angew. Chemie **11**, 904; 1898) ein-

wandsfrei und das beste aller bisher vorgeschlagenen Verfahren. Nach Angaben der letzteren sind passende Mengenverhältnisse für 10 g Baumwolle: 150 ccm Eisessig, nach der Extraktion eingegossen in 300 ccm Wasser. Die Operation kann durch Erhitzen über freier Flamme bereits in 3 bis 4 Stunden beendigt sein. Anstatt nun, wie Brylinski, mit der Saugpumpe zu filtrieren, gibt man zunächst 150 ccm Äther hinzu. Dabei bleibt das Indigotin quantitativ in der oberen ätherischen Schicht suspendiert. Die darunter befindliche wäßrige Essigsäure wird mit Hilfe des Scheidetrichters entfernt und braucht nicht filtriert zu werden. Der Rest läuft sehr rasch durchs Filter und wird mit Alkohol und Äther nachgewaschen und zum Schluß gleich behandelt, wie S. 945 angegeben.

Nach Möhlau und Zimmermann werden zur Bestimmung des Indigos auf der Faser (Zeitschr. f. Farben- und Textil-Chemie **1903**, 192) ungefähr 10 g des möglichst fein geschnittenen indigoblauen Fasermaterials in einem Kölbchen oder Becherglas von 250ccm Inhalt mit 50 ccm (bei Baumwolle) bzw. 200 ccm (bei dichtem Wolltuch) Essigschwefelsäure (Mischung von 100 ccm Eisessig und 4 ccm konz. Schwefelsäure) übergossen und auf dem lebhaft siedenden Wasserbade während einer halben Stunde unter zeitweisem Umschwenken erhitzt. Die heiße blaue Lösung wird von der breiigen Fasermasse durch einen Porzellantrichter, dessen feste Siebplatte mit einem mit Essigschwefelsäure benetzten Filter aus gehärtetem Papier bedeckt ist, abgegossen und abgenutscht, der Rückstand, wenn er noch nicht völlig ausgezogen ist, neuerdings während 20 Minuten mit 50 ccm Essigschwefelsäure erhitzt, die Lösung wiederum abgegossen, die breiige Fasermasse aufs Filter gebracht und Kolben wie Filterrückstand mit warmer Essigschwefelsäure nachgespült und letzterer bis zum farblosen Ablauf nachgewaschen. Dazu werden weitere ca. 50 ccm gebraucht, so daß das Volumen des Filtrats 150—300 ccm beträgt.

Letzteres wird auf 50° angewärmt und unter Rühren allmählich mit dem anderthalbfachen bis doppelten Volumen siedend heißem Wasser gemischt. Das nach dem freiwilligen Erkalten in feinen Krystallen völlig abgeschiedene Indigblau wird auf einem gewogenen Filter aus gehärtetem Papier gesammelt, auf dem es erst bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion mit heißem Wasser, dann mit 1 ccm Alkohol von 95 % und schließlich mit 100 ccm Äther gewaschen wird. Das Filter mit dem Indigblau wird sodann bis zur Gewichtskonstanz bei 105° getrocknet und gewogen.

Von dem gefundenen Indigblauwert in Prozenten ist bei küpenblauer Baumwolle die Zahl 0.22 abzuziehen, denn so viel beträgt die von der Essigschwefelsäure gelöste und dem Indigblau beigemengte modifizierte Cellulose.

Das bei der gleichen Behandlung zum Teil umgewandelte Keratin geküpter Wolle ist in Wasser vollständig löslich und braucht daher nicht berücksichtigt zu werden.

Diese Methode kann rascher durchgeführt werden als die Brylinskische und gibt die genauesten Resultate.

Durch zahlreiche Versuche gelangen A. Binz und F. Rung (Zeitschr. f. angew. Chemie 15, 557; 1902) zu folgenden Ergebnissen:

1. Die Prüfung der Eisessigmethode darf nicht, wie bisher, auf Versuche gegründet werden, bei denen der künstliche Indigo des Handels mit Eisessig extrahiert wird.

2. „Indigorein" und chemisch reiner Indigo werden zum Teil zerstört, wenn man sie bei Gegenwart von Wollsubstanz mit Eisessig kocht. Infolgedessen fallen bei der Extraktion geküpter Wolle mit Eisessig und nachfolgender Titration des Indigos die Resultate zu niedrig aus.

3. Die dabei entstehenden Fehler betragen im Durchschnitt Zehntel Prozent des Fasergewichtes. Die Eisessigmethode ist daher als Vergleichsmethode immerhin brauchbar.

Bei der Baumwolle gibt die Eisessigmethode brauchbare Vergleichsresultate.

Zur Bestimmung von Indigo in gefärbter Baumwolle löst E. Knecht (J. Soc. Dy. and Col. 5, 135; Zeitschr. f. angew. Chemie 22, 1426; 1909) die Probe in 80 proz. Schwefelsäure, fällt den Indigo durch Eingießen in Wasser, filtriert ab und bestimmt dann mittels einer der gebräuchlichen Methoden. Nur die Gegenwart von Manganbister könnte die Genauigkeit beeinflussen. Bei Gegenwart von Schwefelfarbstoffen empfiehlt Knecht, die nachherige Indigobestimmung mittels der Titanchlorürmethode auszuführen.

Zum Nachweis von Indigo auf Wolle empfiehlt F. H. van Leent (Zeitschr. f. anal. Chem. 39, 92; 1900 Chem.-Ztg. 24, 121; 1900) folgendes Verfahren. Die zu loser Wolle verzupften Fäden des Gewebes werden in einem Reagenzglase mit geschmolzenem reinen Phenol übergossen und unter öfterem Umschütteln eine Stunde lang im kochenden Wasserbade erwärmt, wobei das Phenol den Indigo nach zweimaliger Behandlung vollständig löst. Die blaue Lösung wird abgegossen und die Fasern werden 2—3 mal mit starkem Alkohol ausgewaschen und ausgepreßt. Lag reiner Indigo vor, so hinterbleibt die Wolle rein weiß. Wird die blaue Lösung mit viel Alkohol versetzt, so scheidet sich das Indigblau zum größten Teil aus, während die Lösung von dem ebenfalls durch das Phenol aufgenommenen Indigrot eine rote Farbe zeigt. Von den übrigen blauen Farbstoffen wird nur Indophenol durch Phenol der Faser entzogen. Prüft man ein Gewebe, das mit verschiedenen Farbstoffen, z. B. mit Indigo, Anthracenblau und Indigo mit Sandelholz, gefärbt war, in obiger Weise, so löst sich nur Indigo, und man beobachtet unter dem Mikroskop teils farblose, teils blaue und rotbraune Fasern.

Untersätze von Blau- oder Sandelholz auf indigblau gefärbten Tüchern erkennt man nach Philipp durch Erwärmen einer Probe mit verdünnter Salpetersäure (1 : 6). Die mit reinem Indigo gefärbten Stoffe nehmen dabei eine strohgelbe, die mit Untersatz behandelten eine mehr oder weniger bräunliche Färbung an.

Für Indigofärbungen, die mit Thioindigorot nuanciert sind, muß der übliche Indigonachweis eine Modifikation erfahren. Eine solche Färbung wird beim Betupfen mit Salpetersäure nicht gelb, sondern

scharlachrot; schneidet man die mit Salpetersäure behandelte Stelle aus und legt sie in konz. Schwefelsäure so wird der Stoff ziegelrot und schließlich orange. Legt man eine mit Indigo und Thioindigorot gefärbte Probe direkt in konz. Schwefelsäure, so wird die Schwefelsäure leuchtend bläulichgrün, beim Verdünnen mit Wasser violett (H. Abt, Färber-Zeitung **17**, 169, 185; Chem.-Ztg. **30**, 280; 1906).

Blauholz.

Blauholz (Campecheholz, Blutholz) besteht aus dem von Rinde und Splint befreiten Stammholz des Blutholzbaumes, Haematoxylon Campechianum, der sich in Zentralamerika und auf den Antillen findet. Aus dem Blauholz wird auch Extrakt in dickflüssiger (ca. 20 bis 30° Bé) und fester Form hergestellt. Auf Tonerdebeize erzeugt das im Blauholz enthaltene Hämatoxylin eine grauviolette Färbung, offenbar von dem durch Oxydation an der Luft gebildeten Thonerdelack des Hämateïns herrührend. Durch Anwendung von Kupfersalzen wird ein tiefes Blau, durch Eisenoxydverbindungen sowie durch Kaliumbichromat ein tiefes Schwarz erzeugt. Die Färberei und Druckerei mit Campecheholz ist ziemlich komplizierter Natur, und es werden häufig mehrere dieser Beizmittel gleichzeitig angewendet. Man fixiert z. B. zur Erzeugung von Schwarz den Farbstoff häufig durch Tonerdebeize und läßt die bedruckten Zeuge nachträglich durch eine Lösung von Kaliumbichromat oder Kupfersulfat passieren. Offenbar beruht die schwarze Färbung auf der Bildung höherer Oxydationsstufen des Hämateïns, die bis jetzt in chemischer Hinsicht noch nicht studiert sind.

Die mit Blauholz gefärbten Tuche werden — zum Unterschiede von den mit Indigo gefärbten — durch Reibung und längeren Gebrauch nicht weiß.

Die Güte des Blauholzes ist je nach seiner Herkunft verschieden. Das beste ist das Campecheholz von der Campechebai; von mittlerer Güte ist Domingo- und Honduras-Blauholz, auch Jamaika-Blauholz[1]), während Martinique- und Guadeloupe-Blauholz die geringsten Sorten bilden. Gutes Blauholz soll ca. 15 % trockenes Extrakt[2]) liefern. Das gemahlene Blauholz, das als solches ebenfalls im Handel vorkommt, wird zur Vermeidung des Verstäubens zuweilen mit Wasser befeuchtet, wodurch es eine lebhaft rote, später blasser werdende Färbung annimmt. Durch Benetzen mit Kalkwasser (was auch geschieht, um die Farbe zu verschönern) wird der Farbwert verringert[3]).

Als der die Farblacke bildende Stoff ist das Hämateïn anzusehen. Die zu dessen Bildung erforderliche Oxydation wird teils vor der Verwendung des geraspelten Holzes zur Herrichtung einer Farbflotte

---

[1]) Nach Brühl (Chem.-Ztg. **24**, 767; 1900) sind Jamaika-Wurzeln entschieden das schlechteste Blauholzmaterial.

[2]) Brühl (ebenda) macht darauf aufmerksam, daß die Angaben über Extrakt-Rendements der Blauhölzer im allgemeinen zu hoch gemacht werden.

[3]) v. Cochenhausen in Muspratts Chemie, 3. Aufl., III, 193.

oder zur Gewinnung von flüssigen und festen Extrakten, teils während des Färbeprozesses (bei Wolle durch das Kaliumbichromat, bei Baumwolle und Seide durch ein Eisenoxydsalz) bewirkt. Das geraspelte Holz aber wird vor seiner Extraktion nach Anfeuchten mit etwa einem Drittel seines Gewichtes Wasser ungefähr 2 Monate unter öfterem Umschaufeln dem sogen. „Fermentieren" (einem oxydierenden Gärungsprozeß) unterworfen, wobei unter Mitwirkung des Ammoniaks der Luft (event. unter gleichzeitigem Befeuchten des Holzes mit verdünntem Ammoniak oder mit gefaultem Urin) die Bildung des Hämateïns eintritt.

Das Blauholz und sein flüssiges und festes Extrakt spielen trotz künstlicher Farben auch heute noch eine wichtige Rolle in der Färberei. Es liefert das billigste und schönste blaustichige Schwarz für Wolle (Chromschwarz); auch in der Baumwollfärberei wird es noch gebraucht (Eisenschwarz).

Blauholzextrakt und Farbholzextrakte überhaupt. Das Blauholz[1]) wird auch in bedeutenden Mengen auf Extrakt[2]) verarbeitet und als solcher in den Färbereien angewendet.

Die Reaktion eines Blauholzextraktes gibt sich nach Schreiner (l. c. sub Fußnote 5) in dessen Lösung zu erkennen. Neutrale Lösungen sind tiefrot, alkalische blaurot und saure bei unfermentierten (s. o.) hellgelb, bei fermentierten orangegelb. Bei Extrakten, die Zusatz von Gerbstoff enthalten, ist die Reaktion stets sauer, und im Gegensatze zu den natürlich sauren unter Druck hergestellten Extrakten schlägt die Farbe beim Verdünnen mit kalkhaltigem Wasser oder beim Schütteln und Erwärmen mit einer kleinen Menge Calciumcarbonat nicht sofort in das neutrale Rot um. Charakteristisch sind ferner die Reaktionen mit Zinnchlorid, wenn man sie mit ca. 0,5^{0} Bé starker Extraktlösung und gleichen nicht überschüssigen Zusätzen von Zinnchlorid ausführt. Bei fermentierten Extrakten fällt ein dunkelbrauner, bei unfermentierten ein hellvioletter, bei gerbstoffhaltigen ein schmutziger oft gelber Niederschlag.

Zur Erkennung eines Gerbstoffzusatzes im Blauholzextrakte ist endlich die Schwefelammoniumreaktion zu empfehlen. Setzt man zu einer Lösung von 5 g Trockensubstanz in 1 L. ein Drittel des Volumens an gelbem Schwefelammonium, so fällt bei reinen Extrakten unter Dunkelfärbung der Lösung ein schwacher brauner flockiger Niederschlag, bei gerbstoffhaltigen sofort unter Hellfärbung ein dichter hellgrauer milchiger Niederschlag. Bei Lösung von ca. 1 g in 1 L. entsteht bei reinen Extrakten nur eine gelinde dunkle Trübung, bei gerbstoffhaltigen eine helle starke Trübung, die sich in kurzer Zeit zu großen hellen Flocken zusammenballt. (Über Gerbstoffextrakte siehe Abschnitt „Leder".)

---

[1]) Über die mikroskopische Untersuchung des Blauholzes und der übrigen Farbhölzer (in gemahlenem Zustande) siehe v. Höhnel, Dingl. **235**, 74; 1880.

[2]) Über Farbholzextrakte vgl. v. Cochenhausen in Muspratts Chemie, 3. Aufl., III, 183; J. H. Soxhlet (Chem.-Ztg. **14**, 667; 1890), L. Brühl (ibid. S. 767), Schreiner (ibid. S. 961).

Zur Wertbestimmung des Blauholzes und der Blauholzextrakte dient (falls nicht etwa bei den Extrakten Fälschungen mit färbenden Stoffen wie Kastanienextrakt, Sumachextrakt usw. vorliegen) eine Probefärbung. 20 g Holz resp. 5 g Extrakt werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade mit Wasser aufgekocht, die Flüssigkeit durch ein Leinentuch in einen Literkolben gegossen und das Auskochen so lange wiederholt, bis keine gefärbte Lösung mehr resultiert. In gleicher Weise stellt man sich Typlösungen her. Sodann schneidet man sich so viele 5 g schwere Wollstücke aus dünnem Wollgewebe, als man Färbungen ausführen will, legt sie einige Stunden in eine lauwarme Lösung von kohlensaurem Ammonium (5 g auf 1 L.), wäscht sie alsdann sorgfältig aus und siedet sie noch feucht in einem Beizbade, das für jedes Wollmuster 10 ccm einer 8,0 g Kaliumbichromat und 2,0 g englische Schwefelsäure im Liter enthaltenden Lösung zugesetzt bekommt. In dieses Beizbad werden alle Muster gleichzeitig gelegt; man erwärmt langsam über freiem Feuer oder besser in einem Glycerinbade bis zum Kochen und setzt das Kochen eine halbe Stunde lang fort. Die Muster bleiben vor Licht geschützt in dem Beizbade liegen, bis es erkaltet ist, werden hierauf gespült und, ohne zu trocknen, ausgefärbt.

Von jedem zu untersuchenden und ebenso von dem zum Vergleiche dienenden Farbmaterial stellt man eine helle und eine dunklere Ausfärbung her und verwendet für jedes Wollmuster (5 g) 10 ccm und 20 ccm der in der beschriebenen Weise bereiteten Lösungen. Man verdünnt die abgemessenen Farbstofflösungen mit der erforderlichen Menge Wasser in einem Porzellankochbecher, legt das angesottene Wollmuster ein, erwärmt in einem Glycerinbade langsam bis zum Kochen und unterhält das Kochen eine halbe Stunde lang. Nachdem die aus dem Farbbade genommenen Muster erkaltet sind, werden sie gewaschen, an der Luft getrocknet und miteinander verglichen.

Wenn man den Wert eines Blauholzextraktes im Vergleiche zu dem eines guten Extraktes durch Zahlen ausdrücken will, so färbt man zehn Wollmuster von 5 g mit solchen Mengen der Lösung eines mustergültigen Extraktes, die in einer arithmetischen Reihe abnehmen, also im vorliegenden Falle:

2—4—6—8—10—12—14—16—18—20 ccm

und bestimmt unter diesen Mustern dasjenige, das mit dem Farbenton des mit 20 ccm der zu untersuchenden Extraktlösung gefärbten Musters übereinstimmt.

Zur gleichzeitigen Erkennung der Färbekraft und des Oxydationsstadiums eines Blauholzextraktes empfiehlt J. Zubelen (Bull. Soc. Ind. Mulh. 1898, 257) ein Verfahren, das auf der Anwendung oxydierender und nicht oxydierender Beizen beruht. Voraussetzung für die Erzielung guter Resultate sind die Möglichkeit der Mitbenützung eines ausschließlich aus Hämatoxylin bestehenden Typs, eine gewisse Übung in der Durchführung der Färbeprozedur und Sicherheit in der Beurteilung der Resultate.

Man verwendet Lösungen, die 5 g Extrakt von 30° Bé in 1 L. destilliertem Wasser enthalten und im übrigen folgende Beschaffenheit zeigen:

1. Typ. 30-gradiges Extrakt aus einem guten Holz und den Farbstoff noch vollständig in Form von Hämotoxylin enthaltend.

2. Extrakt von 30° Bé, beinahe ausschließlich aus Hämateïn bestehend.

3. Extrakt von 30° Bé, zur Hälfte aus Hämatoxylin und zur Hälfte aus Hämateïn zusammengesetzt.

4. Extrakt von 30° Bé, wie 1, aber mit 20 % Gerbstoff (Sumach) kupiert.

5. Extrakt von 30° Bé, wie 1 und mit ½ % Calciumcarbonat vermischt.

Versuch A. Die zum Färben verwendete Wolle (100 g) wird gebeizt mit 3 g Kaliumbichromat und 5 g Weinsäure.

Die Wolle behält dann noch oxydierenden Charakter und gibt bei der Färbung eine mittlere Nuance. Man färbt mit 40 ccm der Extraktlösungen (entsprechend 7 % Extrakt von 30° Bé, auf das Wollgewicht bezogen, verdünnt mit 400 ccm destilliertem Wasser) während 1½ St. auf dem Wasserbad.

Die Färbungen zeigen folgendes Aussehen:

1. Mit Typ 1. Die charakteristische bläuliche Nuance des Hämatoxylins;

2. ist viel dunkler als 1, nähert sich dem Schwarz;

3. liegt zwischen 1 und 2;

4. ist schwächer als 2, 3 und 1 (dieselbe Erscheinung würde auftreten bei einem nicht oxydierten Extrakt, das mit anderen ähnlichen Substanzen vermischt ist);

5. ist dunkler als der Typ infolge der oxydierenden Wirkung des Kalkes.

Diese Proben zeigen somit, daß die oxydierten Extrakte dunklere Färbungen liefern als die reinen Extrakte und die letzteren dunklere als die kupierte Ware.

Versuch B. Die Wolle (100 g) wird kochend und in möglichst konzentriertem Bad während zwei Stunden angesotten mit 10 g Alaun, 2,5 g Kaliumbichromat, 2,5 g Kupfervitriol und 2,5 g Weinsäure, gut gewaschen und gefärbt wie vorhin mit dem Unterschied, daß man nur 3 % Campecheextrakt (vom Wollgewicht) anwendet.

Die Färbungen bieten folgendes Aussehen:

1. Die reine Hämatoxylinfärbung ist die beste;

2, 3 und 5 sind heller als 1;

4 ist immer schwächer als 1.

Wünscht man ein nicht oxydiertes Extrakt, so wird man ein solches wählen, das nach den Versuchsresultaten von A und B sich dem Typ am nächsten zeigt.

Will man jedoch ein oxydiertes Extrakt, so gibt man demjenigen den Vorzug, das nach A die dunkelste Färbung lieferte.

Versuch C. Man verwendet Baumwollstränge von zirka 8 g Gewicht und färbt:

Nr. 1 wie Nr. 1 bei A und B;
- 2 - - 2 bei A und B;
- 3 - - 2, kupiert mit 20 % Wasser;
- 4 - - 4 bei A und B;
- 5 - - 4 (plus dem Quantum Calciumcarbonat um das Tannin zu neutralisieren);
- 6 - - 5 von A und B.

Die Baumwolle muß vorher in kochendem Wasser gut gewaschen werden. Dann gelangt sie in die Campechelösung von

300 ccm destilliertem Wasser und
100 - Extraktlösung (wie oben angegeben);

man erwärmt auf 60—70° C., geht mit den Strängen ein. beläßt sie 1—2 Stunden im Bade, indem man allmählich erkalten läßt ringt aus und bringt während 4—5 Minuten auf ein Kupfervitriolbad (3 % vom Gewicht der Baumwolle).

Nr. 1 zeigt die graue Nuance des reinen Hämatoxylins;
- 2 ist dunkler als 1;
- 3 ist noch ziemlich dunkelgrau;
- 4 ist sehr mager (Campeche zieht schlecht auf Baumwolle in Gegenwart saurer Gerbstoffe);
- 5 dunkler als 4, weil das Tannin vorher neutralisiert wurde, aber der Kupage wegen dem Typ zurückstehend;
- 6 ist am dunkelsten. dunkler als der Typ, aber heller als 2 und 3.

Extrakte. die mit Gerbstoffen gemischt sind, lassen sich auch an ihrer rötlichgrauen Nuance erkennen.

Durch Vergleichung der Resultate dieser drei Versuchsserien wird man immer imstande sein, ein fragliches Produkt beurteilen zu können.

Georg Grasser (Collegium, **1910**, 461; Chem. Zentralbl. **1911**, I, 99) bewertet das Blauholz durch Ausfällen des Farbstoffes aus einer wässerigen Blauholzabkochung mittels Bleiacetat. Die Menge des Niederschlages gibt ein ziemlich genaues Maß für den Farbstoffgehalt. Es ist dadurch nicht eine quantitative Bestimmung des Farbstoffes in einer einzelnen Probe, wohl aber ein Vergleich zwischen verschiedenen Mustern möglich. Zur Ausführung des Verfahrens benützt der Verfasser einen passenden Apparat.

Um den Preis der Blauholzextrakte zu vermindern, werden denselben nach Brühl (Chem.-Ztg. **1890**, 767) Melasse, Dextrin, Quebrachoextrakt, Kastanienextrakt, Sumachextrakt, Quercitronextrakt, Glaubersalz usw. beigemischt, und zwar bei Primasorten oft nicht unter 20 %, bei Sekunda bis zu 40 % bei Tertia, besonders bei der sogen. Fasson Sanford, bis zu 70 %! Tertiasorten gelangen namentlich nach Japan und China. Nach Brühl hatten Extrakte, die im Preise der

amerikanischen Dye Wood und Sanford von europäischen Fabriken offeriert wurden, um 20 bis 30 % weniger Farbwert als die amerikanischen.

Bei den europäischen Produkten fand Brühl stets Melassenverfälschung, selten unter 15 %, nebenbei in verschiedenen Mengen Kastanien-, Quebracho- und Quercitronextrakt, öfter noch Glaubersalz. Eine derartige Verfälschung mit Melasse (oder Dextrin) kann man nach Schweissinger (Ind.-Bl. 1887, 337) durch vollkommene Ausfällung der Lösung des Extraktes mit Bleiessig und Prüfen des Filtrats mit Fehlingscher Lösung oder im Polarisationsapparate leicht nachweisen, indem reines Blauholzextrakt (sowohl flüssiges als festes) gar keine polarisierenden oder die Fehlingsche Lösung reduzierenden Substanzen besitzt.

Zum Nachweis von Kastanienextrakt zieht Houzeau (Dingl. **190**, 242) 1 g oder 0,1 g des vorher bei 100° getrockneten Extraktes mit Äther aus und bestimmt das Gewicht der hierin löslichen Substanz. Der in Äther unlösliche Rückstand wird hierauf bis zur Erschöpfung mit absolutem Alkohol ausgezogen und das Gewicht der von diesem aufgelösten Stoffe ebenfalls bestimmt. Die Vergleichung dieser Gewichte mit denjenigen, die die Untersuchung eines guten, unverfälschten Blauholzextraktes ergab, läßt erkennen, ob eine Verfälschung stattgefunden hat; z. B. 100 T. Extrakt gaben:

	In Äther lösliche Stoffe	In Alkohol lösliche Stoffe
Echtes Extrakt	87,1	14,3
Verdächtiges Extrakt . .	76,9	19,5

Da nämlich Kastanienextrakt in Äther fast unlöslich, dagegen bedeutend löslich in absolutem Alkohol ist, so muß man natürlich in einem verdächtigen Extrakt mehr in Alkohol und weniger in Äther lösliche Stoffe finden als in einem echten Extrakt. Zur Ergänzung kann man noch folgenden Versuch anstellen. Die in Alkohol und Äther löslichen Stoffe beider Extrakte müssen in gleichem Gewichte eine gleiche Fläche Kattun in gleicher Weise färben, wenn sie dieselbe Zusammensetzung haben; die Färbung muß dagegen eine verschiedene sein, wenn sie nicht dieselben Bestandteile in denselben Mengenverhältnissen enthalten. Man wird in unserem Falle also finden, daß die Ätherextrakte beim Probefärben sich gleich, die Alkoholextrakte aber ganz verschieden verhalten.

Die Liste der Verfälschungen des Blauholzextraktes ist hiermit noch nicht erschöpft; auch Sand, Ton, Erde, Sägespäne, ausgezogene Gerberlohe usw. haben als solche schon Verwendung gefunden.

Verfälschungen des Blauholzextraktes mit Leim, Zuckernebenprodukten (Melasse) und Kastanienextrakt lassen sich nach E. Donath (Chem.-Ztg. 18, 277; 1894) folgendermaßen nachweisen:

Es wird zunächst Wasser, Stickstoff und Asche bestimmt. Dann wird eine wäßrige Lösung des fraglichen Extraktes bei gelinder Wärme durch Digerieren mit allmählich zugefügtem grob gepulverten Spodium

entfärbt und filtriert. Schon die verhältnismäßig bedeutend größere Schwierigkeit der Entfärbung[1]), die sich insbesondere durch einen Parallelversuch mit unverfälschtem Extrakt feststellen läßt, wird einen Fingerzeig zur weiteren Beurteilung geben. Wenn nun auch das nahezu farblose Filtrat, unmittelbar mit Fehlingscher Lösung erhitzt, einen beträchtlichen Niederschlag von Kupferoxydul gibt, so ist die Verfälschung mit Kastanienextrakt nahezu zweifellos.

Ein weiterer Versuch, die Prüfung des Verhaltens der ursprünglichen filtrierten (jedoch nicht mit Knochenkohle entfärbten) Extraktlösung gegen eine Leimlösung, wodurch für sich allein Blauholzextrakt und Kastanienextrakt wesentliche Unterschiede zeigen, wird nur dann noch entscheidend ausfallen, wenn die Menge des Kastanienextraktes eine größere ist bzw. mindestens über 7 % beträgt. Gibt die mit Knochenkohle entfärbte und filtrierte Extraktlösung jedoch unmittelbar mit Fehlingscher Lösung keinen oder nur einen äußerst geringen Niederschlag (bekanntlich enthalten Melassen, namentlich ältere, häufig geringe Mengen Invertzucker), wohl aber nach der nun vorzunehmenden Inversion mit verdünnter Salzsäure reichliche Kupferoxydulausscheidung, so ist die Verfälschung mit Zuckernebenprodukten evident. Treten die angegebenen Erscheinungen nicht ein, ist aber der Stickstoffgehalt beträchtlich größer als 1 %, so ist eine Verfälschung mit Leim wahrscheinlich. Ein Zusatz von Leim von über 8 % läßt sich in diesem Falle mit größerer Sicherheit, aber keineswegs völlig zweifellos auf folgende Art nachweisen: 3—4 g des pulverisierten Extraktes werden zwei- bis dreimal mit starkem Weingeist von zirka 93 % bei gewöhnlicher Temperatur ausgezogen, der Rückstand in warmem Wasser gelöst und mit einem Überschuß von Bleizuckerlösung gefällt. Der entstandene blaue Niederschlag wird abfiltriert und im Filtrat der Überschuß des basischen Bleiacetats mit kohlensaurem Natrium vollständig als Bleicarbonat entfernt. Filtriert man letzteres ab und fügt zum Filtrate Tanninlösung, so entsteht, falls Leim im Extrakte vorhanden war, ein Niederschlag oder eine deutliche Trübung[2]).

Donath fand in einem frisch bereiteten, im Vakuum getrockneten Extrakt 0,81 % Stickstoff und 1,33 % Asche. Käufliche unverfälschte Extrakte ergaben:

	I. (Deutsches Fabrikat) Proz.	II. (Belgisches Fabrikat) Proz.	
Wasser . . .	8,26	11,34	
Stickstoff . .	0,78	0,58	bezogen auf
Asche . . .	6,39	4,99	Trockensubstanz

Die Asche dieser beiden Extrakte enthielt beträchtliche Mengen an Alkalien und besonders viel Chloride und Phosphate (bis zu 7,81 % Cl und 2,12 % P_2O_5).

[1]) Die Entfärbung der Kastanienholzextraktlösungen mit Knochenkohle gelingt viel schwieriger als die der reinen Blauholzextraktlösungen.

[2]) Vgl. auch v. Cochenhausen, Zeitschr. f. angew. Chemie 17, 877; 1903 u. ff.

Der bedeutend höhere Aschengehalt der käuflichen Extrakte gegenüber dem reinen Extrakt läßt den Schluß zu, daß dieser durch die sogen. Fermentation des geraspelten Blauholzes vor dessen Anwendung zur Extrakterzeugung veranlaßt wird. (Diese besteht bekanntlich vorzugsweise in einem zeitweiligen Besprengen desselben mit gefaultem Harn.)

Als aus Blauholz oder Blauholzextrakt gewonnene Präparate erwähnen wir hier kurz:

Das Hematine, kommt von Lyon in den Handel, hat nach E. Dollfuß (Dingl. 237, 464; 1880) fast die Eigenschaften wie das von Erdmann (J. pr. Ch. 26, 205) zuerst dargestellte Hämateïn und wird vermutlich durch Extraktion des fermentierten Holzes mit Äther gewonnen.

Indigoersatz, Noir reduit, sind violettblaue, in der Färbereitechnik angewandte Flüssigkeiten, die aus Blauholzextrakt mit Hilfe von Kaliumbichromat und saurem schwefligsauren Natrium hergestellt werden. Nach v. Cochenhausen (Muspratts Chemie, 3. Aufl., III, 206) dürfte es aus der Bisulfitverbindung eines Oxydationsproduktes des Hämatoxylins und einem Chromoxydsalz bestehen. Einige Präparate scheinen auch in der Weise dargestellt zu sein, daß der Chromfarblack, der durch Behandeln von Blauholzextrakt mit Kaliumbichromat erhalten wird, in Salzsäure oder Oxalsäure aufgelöst worden ist.

Direktschwarz, Kaiserschwarz oder Nigrosaline sind nach Breinl (Dingl. 263, 487; 1887) eine Mischung von Blauholzextrakt mit Eisenvitriol und Kupfervitriol, die in dunkelgefärbten Broten oder als dunkelbraunes, an der Luft zusammenbackendes Pulver in den Handel kommt, oder eine schwarze teigartige Masse, die durch Fällen einer Blauholzabkochung mit einer Lösung von Eisenvitriol und Kupfervitriol erhalten wird. Die in der ersten Form in den Handel kommenden Präparate bestehen aus zwei bis sechs Teilen Blauholzextrakt, zwei Teilen Eisenvitriol und einem Teil Kupfervitriol. Da die von verschiedenen Fabrikanten gelieferten Waren nach v. Cochenhausen (l. c. S. 207) nie eine gleiche Zusammensetzung haben, so erhält man bei Verwendung derselben Menge Farbstoff niemals denselben Farbenton. Dieser fällt grünlich aus, wenn der Kupfervitriol vorwiegt, und erscheint rötlich oder violett, wenn viel Eisenvitriol zugegen ist. Man kann daher durch Änderung der Mengen dieser beiden Stoffe alle möglichen schwarzen Farbentöne erzeugen.

Ein unter dem Namen Direktschwarz für Baumwolle in den Handel kommendes Präparat bildet eine braune dickflüssige Masse und besteht nach v. Cochenhausen aus etwa 50 % Wasser, 45 % einer in Alkohol und Äther löslichen Substanz (Hämatoxylin und Hämateïn) und 3,5—7 % Kupfervitriol.

Neudruckschwarz SS, NR, NRG (Leonhardt) (Rev. génér. Mat. Col. 1898, 459) sind Blauholzextrakte, die stark nach Essigsäure riechen und ohne Zusatz von essigsaurem Chrom, aber mit Natriumchlorat gemischt direkt zum Baumwolldruck verwendet werden können.

Allgemeines über Wertbestimmung der Farbholzextrakte.

Die Benutzung von flüssigen oder festen Farbholzextrakten in Färbereien und Druckereien als Ersatz der an Ort und Stelle bereiteten Farbholzabkochungen ist immer noch beträchtlich. Trotz der zu bezahlenden Kosten der Extraktfabrikation spart man bei Benutzung von Farbholzextrakten dennoch ansehnlich an Frachtkosten. Für den Drucker, der stets mit konzentrierten Brühen zu arbeiten hat, ist es vorteilhafter, Extrakte anzuwenden, die durch Auflösen leicht in konzentrierte Brühen umzuwandeln sind. Ebenso ist es für den Färber in manchen Fällen fast geboten, Extrakte anzuwenden, wo nämlich die Farbflotten eine Konzentration erfordern, die beim gewöhnlichen Auskochen nur mit Materialverschwendung zu erzielen ist. Umgekehrt gibt es auch Fälle, wo man die Hölzer nicht durch Extrakte ersetzen kann. So geben beim Färben der Wolle die Holzabkochungen im allgemeinen reinere und bessere Farben als die Auflösungen von Extrakten. Auch geben Farbholzabkochungen, besonders von Blauholz, luftechtere Farben als Extrakte. Für manche Zwecke, z. B. für Aufsatzblau auf Baumwolle (als Nachahmung von Küpenblau), kann eine frisch bereitete Blauholzabkochung durch Extrakt nicht ersetzt werden. Im allgemeinen aber ist in der Baumwollfärberei bei Blauholz, Gelbholz und Quercitron die Anwendung des Extraktes vorteilhafter als die der Späne.

Schädlich wirken oft beim Färbeprozess Harzteilchen, die in die Extrakte vom ausgekochten Holze — zum Unterschiede der gewöhnlichen Farbholzabkochungen — übergehen und auf den gefärbten Stoffen kleine dunkle Punkte verursachen (v. Cochenhausen l. c. S. 186).

Schreiner (Chem.-Ztg. 14, 961; 1890) stellt für die Beurteilung des Wertes eines Farbholzextraktes, speziell des Blauholzextraktes, um den es sich in den meisten Fällen handeln wird, folgende Prüfungspunkte auf: 1. Gehalt an Farbstoffen, 2. Zusatz von fremden Gerb- und Farbstoffen, 3. Zusatz von Beschwerungsmitteln, 4. Fermentation und Reaktion (über letzteren Punkt ist bereits auf S. 963 berichtet worden).

Bei der großen Ähnlichkeit des Verhaltens der Farbstoffe der Farbhölzer (speziell von Hämatoxylin und Hämateïn) mit Gerbstoffen übertrug Schreiner die von Weiß veröffentlichte sog. „Wiener gewichtsanalytische Gerbstoffbestimmungsmethode" (siehe Abschnitt „Leder" von Päßler, oben S. 361) auf die Bestimmung der Farbholzextrakte. 50 g gemahlenes Farbholz werden in einem besonders konstruierten, sehr praktischen Extraktionsapparate vollständig ausgelaugt, die Lösung auf 1 L. verdünnt, filtriert und ein Teil derselben durch Hautpulver in einen besonderen Filtrierapparat (Zeitschr. f. angew. Chemie 1, 717; 1888) mit den nötigen Vorsichtsmaßregeln laufen gelassen. Das Hautpulver muß zu diesem Zwecke von ganz reiner Qualität und wolliger Form sein. Das Filtrat ist bei regelrechtem Ver-

lauf der Operation absolut farblos und bleibt es auch nach Zusatz von Ammoniak, da es nur noch diejenigen Substanzen enthält, die weder färbende noch gerbende Eigenschaften besitzen. Alsdann werden von diesem Filtrate und ebenso von der Originallösung je 100 ccm auf dem Wasserbade eingedampft und im Luftbade bei 100° bis zum konstanten Gewichte getrocknet. Die Gewichtsdifferenz zwischen beiden entspricht dem Gehalt an Farbstoffen.

Bei Extrakten stellt man eine Lösung dar, die zirka 10 g Trockensubstanz in 1 Liter enthält. Nachdem man bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Marke aufgefüllt, erwärmt man im Wasserbade auf 50° C, filtriert, wenn nötig, unter Zusatz von Kaolin und verfährt mit dieser klaren Lösung wie oben. Ferner trocknet man 1—2 g Extrakt in einem Platingefäße bei 100° C zur Wasserbestimmung und verascht nachher zur Ermittlung der mineralischen Bestandteile.

Aus der Differenz zwischen Trockensubstanz und der Summe der Farbstoffe und Nichtfarbstoffe, also des Löslichen, berechnet sich der Gehalt an unlöslichen Substanzen. Der Gehalt an mineralischen Substanzen wird von dem Gehalt an Nichtfarbstoffen in Abzug gebracht. (Der Fall, daß sich im „Unlöslichen" mineralische Bestandteile als mechanische Verunreinigung finden. ist äußerst selten und dann in die Augen fallend!)

Schreiner teilt folgende Analysenbeispiele mit:

Frisches Blauholz

	I.	II.	III.	IV. Frisch	IV. Fermentiert
	%	%	%	%	%
Farbstoffe	12,06	10,56	8,16	9,70	9,26
Nichtfarbstoffe	2,22	1,72	1,04	2,05	1,10
Wasser	10,86	12,80	10,80	10,02	16,00

Extrakte: flüssig, 30° Bé.

	I.	II.	III.	IV.	V. Fest
	%	%	%	%	%
Farbstoffe	52,52	41,39	33,52	79,77	54,36
Nichtfarbstoffe	6,06	11,91	14,39	9,08	18,14
Unlösliches bei 50° C	0,45	2,87	6,99	1,05	9,20
Asche	0,14	1,81	3,47	0,22	6,04
Wasser	40,83	42,02	41,63	9,88	12,26

Die angeführten Extraktanalysen sind aus extremen Fällen zusammengestellt: Nr. I ist ein normales Extrakt aus gutem Holze, ebenso Nr. IV, Nr. II enthält zirka 20 %, Nr. III zirka 10 % Zusatz eines starken kalkhaltigen Extraktivstoffes (Sirup), und Nr. V enthält Zusätze von Extraktivstoffen und Salzen (Natriumsulfat).

Ein Blick auf die angeführten Beispiele der Farbhölzer genügt zur Erkenntnis der Bedeutung der Analyse beim Einkaufe des Farbholzes, zumal wenn man weiß, daß Nr. I—III Hölzer gleicher Marke sind! Leider ist der Extraktfabrikant nur zu selten in der Lage, sich im voraus ein richtiges Durchschnittsmuster des Holzes verschaffen zu können. Auch der Gehalt an Nichtfarbstoffen ist, speziell für die Wollfärberei, von wesentlicher Bedeutung, da mit der Zunahme jener eine leichtere und gründlichere Fermentation in direktem Zusammenhange steht. Diese Substanzen sind es, die unter teilweiser Bildung flüchtiger Produkte den Fermentationsprozeß bedingen und durch ihre Tätigkeit den Blauholzfarbstoff an die Oberfläche der Holzteilchen bringen, wo er Gelegenheit findet, sich mit Sauerstoff zu verbinden.

Bei dieser neuen Methode von Schreiner bleibt nur ein Übelstand, daß man nämlich nicht Farbstoffe und etwa vorhandene Gerbstoffe getrennt nebeneinander bestimmen kann. Doch verliert dieser Nachteil wesentlich an Bedeutung durch den Umstand, daß man da, wo solche gerbstoffhaltigen Farbstoffextrakte überhaupt Anwendung finden können, nämlich in der Baumwollschwarzfärberei, den Gerbstoff kaum als minderwertig betrachten darf, vorausgesetzt, daß der Preis des Produktes damit in Einklang steht.

Kopecky (Collegium **1907**, 104; Chem. Zentralbl. **1907**, II, 101) empfiehlt die von ihm für die Gerbanalyse angegebene Rührmethode (Anwendung von schwer chromiertem Hautpulver) auch für die Analyse von Farbholzextrakten. Praktische Verwendung wird die Methode wohl kaum finden.

Orseillepräparate.

Rohmaterial sind verschiedene, unter dem gemeinschaftlichen Namen „Kraut-Orseille" bekannte Flechtenarten, vorzugsweise Lecanora und Rocella tinctoria, deren beste Sorten von Angola, Ceylon, Madagaskar, Mozambique und Sansibar kommen. Die mit mineralischen Stoffen stark verunreinigte „Erd-Orseille" dient hauptsächlich zur Herstellung von Lackmus. Der wichtigste Bestandteil dieser Flechten, das farbstoffbildende Orcin, das ein erst während der chemischen Behandlung der Flechten aus den Flechtensäuren entstehendes Zersetzungsprodukt ist, verwandelt sich unter der Einwirkung von Ammoniak (faulem Harn und dergl.) und Luft in Orceïn, einen prächtig roten krystallinischen Farbstoff. Außerdem entstehen nach Zulkowski und Peters (Monatsh. Ch. **1890**, 227) noch ein gelber krystallinischer und ein amorpher lackmusartiger, vielleicht mit Lackmus identischer Farbstoff. Die Lösungen des reinen Orceïns in Weingeist, Essigsäure und Aceton zeigen prächtige Karminfarbe und werden durch Zusatz von Ammoniak und fixen Alkalien prachtvoll blauviolett. Reines Orceïn hat die 150- bis 200 fache Färbekraft des Orseilleextraktes.

Das Orcin färbt sich mit Chlorkalklösung tiefviolett; es gibt, in alkalischer Lösung mit etwas Chloroform erwärmt, eine purpurrote, nach dem Verdünnen mit Wasser stark grünlichgelb fluoreszierende Flüssigkeit

(Natriumsalz des Homofluoresceïns) (Schwarz, Ber. 13, 543). Diese empfindliche Reaktion benutzt man zur Erkennung von orcinhaltenden (also für die Orseille- oder Lackmusfabrikation geeigneten) Flechten, indem man ein Stückchen der Flechte kurze Zeit mit verdünnter Kalilauge kocht, die klare Flüssigkeit abgießt und sie nach Zusatz von einem Tropfen Chloroform zehn Minuten im Wasserbade erwärmt, worauf man mit Wasser verdünnt. Enthielt die Flechte Orcin oder orcingebende Stoffe, so ist die grünlichgelbe Fluoreszenz deutlich wahrzunehmen.

Den Gehalt der Flechten an farbstoffgebenden Flechtensäuren, der etwa zwischen 2 und 12 % variiert, bestimmt man nach Stenhouse (J. pr. Ch. 45, 180; Ann. 68, 55; Pharm. Zentralbl. 1848, 316), indem man die Flechte (100 g) mit Kalkmilch rasch[1]) auszieht, den filtrierten Auszug mit Essigsäure fällt, den Niederschlag auf einem gewogenen Filter sammelt, ihn bei gewöhnlicher Temperatur trocknet und wägt. Da diese Methode zwar gut, aber langwierig ist, verfährt man rascher, wie folgt:

100 g in sehr kleine Stückchen zerschnittene Flechten werden durch zweimalige Maceration mit einer verdünnten Lösung von Ätznatron erschöpft und dem Filtrate aus einer Bürette eine Lösung von unterchlorigsaurem Natron von bekanntem Gehalte zugesetzt. In dem Augenblicke, wo letztere Lösung in den alkalischen Flechtenauszug einfließt, tritt eine blutrote Färbung ein, die 1 oder 2 Minuten später verschwindet, worauf die Flüssigkeit eine tiefgelbe Farbe zeigt. Hierauf setzt man von neuem Bleichflüssigkeit hinzu und wiederholt dies unter sorgfältigem Umrühren so lange, als ein zweiter Zusatz noch eine rote Färbung hervorbringt (also noch unoxydierte, farbstoffgebende Substanz anzeigt).

Die Orseillepräparate (s. u.) oder Orceïnfarbstoffe finden noch ganz wenig Anwendung zum Violettfärben (ohne Beize) von Wolle und Seide und zu Braun und Modefarben auf Wolle (weniger auf Seide). Verschiedene Teerfarbstoffe haben die Orseillepräparate teilweise verdrängt.

Man unterscheidet im Handel: Orseille in Teig, Orseilleextrakt, französischer Purpur und Persio als Hauptorseillepräparate.

Am einfachsten ist die Bereitung von Orseille in Teig, auch kurzweg Orseille genannt, zu welchem Zwecke die zerkleinerten Flechten mit einer Lösung von Ammoniak einige Wochen bei Luftzutritt unter Umrühren behandelt werden. Bei kurzer Dauer des Prozesses erhält man eine mehr rote, im anderen Falle eine mehr violette Orseille. Man unterscheidet „Kraut-Orseille" und die geringere „Erd-Orseille".

Orseilleextrakt. Orseille in Teig enthält gemäß seiner Bereitungsweise holzige Flechtenteile, unzersetzte Flechtensäure und Mineralbestandteile neben dem Orceïn als für gewisse Anwendungen in der

---

[1]) Nimmt die Behandlung mit Kalkmilch längere Zeit (über eine viertel bis halbe Stunde) in Anspruch, so geht ein Teil der Flechtensäuren in Orcin über und entgeht so der Fällung mit Essigsäure.

Färberei unbequeme Verunreinigungen. Deshalb bringt man zur Gewinnung eines reineren Produktes die Flechtensäuren durch Behandeln mit Kalkmilch (Jahresber. d. chem. Techn. 1859, 490) in Lösung und setzt die klare Lösung entweder direkt mit Ammoniak der Luft aus, oder man fällt aus ihr zuerst die Flechtensäuren mit Salzsäure oder Schwefelsäure, die in diesem gereinigten Zustande aldann in Ammoniak gelöst der Luft ausgesetzt werden. Je nach dieser verschiedenen Behandlung und den hiermit wechselnden Konzentrations- und Reinheitsgraden heißen die gewonnenen Extrakte Orseilleextrakt einfach, doppelt, konzentriert oder Orseillekarmin.

Französischer Purpur (Orseilleviolett) wird nach Spence und Guinon (Jahresber. d. chem. Techn. 1859, 492) auf folgende Weise erhalten. Man zieht zunächst die Flechtensäuren wie gewöhnlich mit Kalkmilch aus, fällt mit einer Säure, löst in Ammoniak und setzt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur der Luft aus, wobei man aber nicht bis zur violetten, sondern nur bis zur kirschroten Färbung stehen läßt. Alsdann erhitzt man einige Zeit zum Sieden und stellt die Flüssigkeit in 5—6 cm hohen Schichten in großen flachen Schalen bei 70—75° so lange hin, bis sie purpurviolett geworden ist. Aus dieser Lösung fällt man den Farbstoff durch Schwefelsäure oder Chlorcalciumlösung. Im letzteren Falle bildet sich ein in Wasser unlöslicher Kalklack, der, wenn er zum Färben verwendet werden soll, in Wasser verteilt durch kohlensaures Ammoniak oder durch Zersetzen mit Oxalsäure oder Schwefelsäure und darauf folgenden Zusatz von Ammoniak löslich gemacht wird.

Persio (roter Indigo, Cudbear) ist wie der französische Purpur eine trockene Masse, die durch Eintrocknen von Orseilleextrakt oder von Kraut- und Erdorseille erhalten wird. Im Handel kommt Persio 0, I, II, extra, fein, violett, rotviolett, blauviolett, rot vor (v. Cochenhausen, Muspratts Chemie, 3. Aufl., III, 233). Ein sehr farbstoffreiches Produkt wird Orchelline genannt.

Orseillekarmin und Orseillepurpur enthalten die Orseillefarbstoffe im Zustande großer Reinheit.

Wie oben schon erwähnt, findet sich eine blauviolette und rote Orseille im Handel, deren verschiedene Farbentöne von der Dauer der Einwirkung von Ammoniak und Luft bedingt werden.

Versetzt man erstere mit einer kleinen Menge von Ferricyankalium, so erhält sie alle Eigenschaften der roten Orseille. Die unter dem Namen „französischer Purpur“ bekannte purpurviolette Orseillefarbe unterscheidet sich von Orseille dadurch, daß letztere durch Salz- oder Schwefelsäure rot gefärbt wird, während der violette Farbenton des französischen Purpurs selbst durch ziemlich starke Salz- oder Schwefelsäure nur wenig ins Rötliche gezogen wird. Wird dagegen französischer Purpur in mäßig starker Natronlauge gelöst und diese prachtvoll violette Lösung mit Salzsäure übersättigt, so wird sie rot.

Französischer Purpur und Anilinviolett unterscheiden sich dadurch, daß der erstere durch ziemlich starke Salzsäure nur etwas

mehr ins Rote gezogen, nach vorheriger Behandlung mit Natronlauge aber entschieden rot wird, während das Anilinviolett sich mit Salzsäure um so reiner blau färbt, je stärker die Säure ist (Mierzinski, „Die Erd-, Mineral- und Lackfarben". 1881, 354).

Die Güte der Orseillepräparate kann man einzig und allein durch Probefärben ermitteln. Man löst 1 g Orseillepräparat in ½ Liter Wasser, bringt in das Bad ein gewogenes oder gemessenes Wollstück und erhitzt ½ Stunde zum Sieden. Die gewaschene und getrocknete Probe wird mit einer aus einer guten Orseillesorte erhaltenen verglichen.

Exakter ist die von v. Cochenhausen (l. c. 234) angegebene Methode. Man löst 5 g der zu untersuchenden Orseille oder des Orseillepräparates in 1 Liter Wasser und verwendet 50 ccm dieser Lösung zum Färben von je 1 g Wolle. Dem Farbbade setzt man 10 % (vom Gewichte der Wolle) Alaun oder 10 % Alaun und 2 % Weinstein zu. Man kann den Wert einer Orseille im Vergleich zu einem mustergültigen Präparate in Zahlen ausgedrückt annähernd ermitteln, wenn man das gefärbte Muster mit einer Skala von Mustern von 1 g vergleicht, welche mit

5—10—15—20—25—30—35—40—45—50 ccm

der Lösung von 5 g des mustergültigen Präparates in 1 Liter Wasser unter denselben Bedingungen gefärbt worden sind.

Zum Nachweis einer Verfälschung des Orseilleextraktes mit Blauholz- oder Rotholzextrakt werden nach Leeshing (Dingl. **137**, 142) 50 Tropfen Extrakt mit ca. 100 ccm Wasser verdünnt; die Flüssigkeit wird mit Essigsäure schwach angesäuert, mit 50 Tropfen Zinnchlorürlösung (1 : 2) versetzt und zum Sieden erhitzt. War die Orseillelösung rein, so findet sogleich fast vollständige Entfärbung statt, während man bei Zusatz von Blauholzextrakt eine blaugraue[1]), von Rotholzextrakt eine rote Lösung erhält.

Zum Nachweis und zur Bestimmung von Fuchsin in Orseille und Persio hat Rawson (Chem. News. 1888, 165) eine sehr empfindliche Methode bekannt gegeben, die gestattet, noch 1 Teil in 100 000 Teilen Persio nachzuweisen. 1—2 g Persio (oder eine entsprechende Menge Orseilleflüssigkeit) werden mit 50 ccm Alkohol gekocht, mit 100 ccm Wasser verdünnt und mit 15—20 ccm einer starken Lösung von basischem Bleiacetat (spez. Gew. 1.25) und dann nach vorhergehendem Umrühren mit einer gleichen Menge von starkem Ammoniak versetzt. Man filtriert und wäscht den Niederschlag, falls man das Fuchsin zugleich auch quantitativ bestimmen will, mit einer Mischung von 1 Tl. Ammoniak, 5 Tl. Alkohol und 10 Tl. Wasser aus. Bei reinem Persio ist das Filtrat farblos, bei Gegenwart von Fuchsin farblos oder rosa je nach der Menge des zugesetzten Ammoniaks. Nun säuert man mit Essigsäure an, die bei Gegenwart von Fuchsin die Flüssigkeit rot färbt.

---

[1]) Die blaugraue bis graue Färbung tritt bei Gegenwart von mindestens 3—4 % Blauholzextrakt ein.

Rawson benutzt ferner folgendes kolorimetrisches Verfahren zur annähernden quantitativen Bestimmung des nachgewiesenen Fuchsins. Man bereitet sich eine mit Essigsäure versetzte reine Fuchsinlösung, die im Liter 0,01 g Fuchsin enthält. Die zu prüfende Lösung wird auf 250 ccm verdünnt und ein aliquoter Teil davon nach dem Verdünnen auf 100 ccm in die eine Röhre des Kolorimeters gebracht. Von der typischen Fuchsinlösung läßt man aus einer Bürette so viel in die zweite Kolorimeterröhre fließen, bis die Intensität der Färbung in beiden Röhren gleich ist.

Ein ähnliches, aber weniger empfindliches Verfahren zum Nachweis von Fuchsin hat Schweissinger (Pharm. Zentralbl. 1887, 95) angegeben. Es beruht darauf, daß Orseillefarbstoff durch Bleiessig in neutraler oder schwach alkalischer Lösung nach ½ Stunde vollständig gefällt ist, während das Fuchsin gelöst bleibt und im Filtrate sich zu erkennen gibt. Man zieht etwa 0,25 g Orseille mit Spiritus aus, verdunstet im Wasserbade, löst den Rückstand in 50 ccm Wasser, fällt mit 10 ccm Bleiessig und filtriert nach ½ Stunde.

Kertész (Dingl. 256, 281; 1885) weist Fuchsin oder Säurefuchsin in Orseilleextrakt nach, indem er eine geringe Menge des Extraktes mit ziemlich viel Wasser aufkocht und filtriert, und zwar so lange, bis die Lösung ganz klar ist. Von dieser Lösung wird ein Teil in einem Reagenzglas gut mit Benzaldehyd (Bittermandelöl) gemischt und hierauf Zinnsalz und Salzsäure hinzugefügt. Nach tüchtigem Umschütteln und einigen Minuten Stehen scheidet sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, von denen die untere im Falle der Anwesenheit von Fuchsin fuchsinrot gefärbt erscheint, sonst aber farblos ist. Es läßt sich auf diese Weise noch 1 Tl. Fuchsin S in 1000 Tl. Orseilleextrakt nachweisen.

Das Verfahren von Liebmann und Studer (Jahresber. d. chem. Techn. 1886, 456) läßt zugleich auch ermitteln, ob die Verfälschung mit Fuchsin oder Fuchsin S (vgl. S. 762 und 763) bewirkt wurde. Man sättigt die erkaltete Lösung von 1 Tl. Cudbear (Persio) in 100 Tl. Wasser mit schwefliger Säure. Hierdurch werden die Orseillefarbstoffe größtenteils gefällt, während die Fuchsine gelöst bleiben und auf Zusatz von Aceton eine Violettfärbung der Flüssigkeit verursachen. Wird nun bei gelungenem Nachweis von Fuchsinfarbstoff in der mit schwefliger Säure gesättigten und filtrierten Lösung Baumwolle, die mit Gerbsäure und Brechweinstein gebeizt worden ist, gefärbt, so wird nur Fuchsin (nicht auch Fuchsin S) auf der Faser befestigt.

Breinl (Mitt. technol. Gew. 1887, 37; Zeitschr. f. angew. Chemie 1, 175; 1888) hat die Zuverlässigkeit des eben genannten Prüfungsverfahrens bestätigt und eine ausführliche Tabelle der Reaktionen von Orseille und der als Verfälschungsmittel derselben dienenden Teerfarbstoffe, mit salzsaurer Zinnchlorürlösung, Bleiessig (30° Bé), Kochsalz, Natronlauge, konzentrierter Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure mitgeteilt[1]).

---

[1]) Siehe IV. Band der „Untersuchungsmethoden" unter Spezialtabellen.

10 ccm des Extraktes werden zu 1 Liter mit destilliertem Wasser gelöst.

<table>
<tr><td colspan="8">Ungebeizte, gebleichte Baumwolle wird mit der Lösung gekocht, alsdann gut gespült, mit destilliertem Wasser aufgekocht und $^1/_3$—$^1/_4$ Volumen einer Seifensodalösung (5 g Marseiller Seife + 3 g kalzinierte Soda im Liter) zugegeben und nochmals aufgekocht, zuletzt gespült.</td></tr>
<tr><td rowspan="7">Die Baumwolle wird rot oder rosa angefärbt. Die gefärbte Baumwolle liefert m. konz. Salz- od. Schwefelsäure meist Farbenumschläge nach blau und grün. — Durch erneute Ausfärbung im Kochsalzbade wird stärkere Färbung erhalten als im wässerigen Bade. — Fällung bzw. Trübung der ursprünglichen Farblösung mit Salzsäure u. a. m.

Substantive oder Salzfarben.
(Benzo-, Diamin-, Dianil-, Oxamin-, Baumwoll-, Direkt-, Kolumbia-, Chicago-, Chlorantin-, Kongo-, Toluylen-, Diphenyl-, Hessischrot usw.)

Nachweisgrenze bis zu 0,02 %</td><td colspan="7">Die Baumwolle wird nicht angefärbt oder kaum angeschmutzt. — Erneutes Ausfärben von mit Tannin und Brechweinstein vorgebeizter Baumwolle. Spülen, Reinigen wie oben mit verdünnter Seifensodalösung.</td></tr>
<tr><td rowspan="6">Die Baumwolle wird rot oder rosa angefärbt. — Einzelreaktionen der ausgefärbten Baumwolle.

Basische Farbstoffe.
(Triphenylmethan-, Diphenylnaphtylmethan-Farbstoffe, wie Fuchsin, Neufuchsin, Cerise, Grenadin, Safranine, Pyronin-, Akridin-, Azin-, Oxazin-, Thiazin-Farbstoffe usw.)

Nachweisgrenze bis zu 0,02 %</td><td colspan="6">Die Baumwolle wird nicht angefärbt oder nur schwach angeschmutzt. — Erneutes Ausfärben von Garanzinestreifen, kochend; Reinigen und Spülen wie oben mit verdünnter Seifensodalösung.</td></tr>
<tr><td rowspan="5">Die eisen- und tonbedruckten Streifen werden angefärbt. — Einzelreaktionen der angefärbten Streifen.

Adjektive und beizenziehende Farbstoffe.
(Beizenziehende Azofarbstoffe, Oxyketonfarbstoffe, Naturfarbstoffe wie Blauholz und Rotholz).

Nachweisgrenze bis zu 0,02 %</td><td colspan="5">Die Garanzinestreifen bleiben ungefärbt. — Versetzen der Lösung mit $^1/_2$ Volumen Bettendorfs Reagens (1 Teil Zinnchlorür + 1 Teil rauch. Salzsäure). — Kapillaritätsprüfung.</td></tr>
<tr><td rowspan="4">Die Lösung bleibt rot, rosa oder wird langsamer entfärbt als reine Orseille.

Ein Teil der sauren Farbstoffe.
(Säurefuchsin, Rotviolett, Säureviolett, Violamin usw.)

Nachweisgrenze bis zu 0,02 %</td><td colspan="4">Die Lösung entfärbt sich schnell in der Kälte wie reine Orseillelösung. — Versetzen der Lösung mit Hydrosulfitlösung A, warm bis heiß (10 proz. Lösung von Hydrosulfit NF konz.), und Hydrosulfit B (schwach essigsaure Lösung), in der Kälte stehen lassen.</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Lösung bleibt länger rot oder rosa als reine Orseille.

Ein Teil der sauren Farbstoffe. Nachweisgrenze schwankend.</td><td colspan="3">Lösung wird ebenso schnell entfärbt wie reine Orseillelösung. — Ausfärben der Wolle mit 5 % Extrakt in essigsaurer Lösung.</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Färbebad bleibt deutlich rot oder rosa gefärbt. Das Rückstandsbad wird mit frischer Wolle kochend behandelt; ein Teil unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure. Die Wolle färbt sich hierbei deutlich rot bis rosa an. — Ammoniakreaktion. — Einzelreaktionen des Rückstandbades und des Trockenrückstandes. Säurereaktion.

Ein Teil der sauren Farbstoffe.</td><td colspan="2">Das Färbebad zieht ganz oder nahezu ganz aus. — Prüfung der gefärbten Wolle mit Zinnsalz, Titanchlorür, Hydrosulfit A und B, heiß und kalt.</td></tr>
<tr><td>Färbung wird zum Teil reduziert. Ein Teil der Restfärbung bleibt länger bestehen.

Ein Teil der sauren Farbstoffe.</td><td>Färbung wird gleichmäßig ohne auftretende Zwischenzone entfärbt.

Orseille rein. Frische Wollfärbung wird durch kalte Hydrosulfitlösung B in 1 bis 2 Stunden völlig entfärbt.</td></tr>
</table>

P. Heermann (Mitteilungen v. Materialprüfungsamt 28, 41; 1910) hat die bekanntesten Verfahren der Literatur nachgeprüft, vervollständigt, die Grenze der Nachweisbarkeit festgesetzt und schließlich einen einheitlichen Untersuchungsplan zusammengestellt. Zum Nachweis der Verfälschungen werden untersucht: die Reaktionen der Farbstofflösungen und der Färbungen auf der Faser, das färberische Verhalten der Originallösungen, Reaktionen und färberisches Verhalten der Rückstandsfarbbrühe, Reaktionen der Nachfärbungen, der eingetrockneten Rückstandsfarbbrühen, Verdunstungs-, Kapillaritäts-, Reduktions- und Fällungserscheinungen.

Der planmäßige Gang der Untersuchung ist in vorstehender Tabelle dargelegt. (S. 977.)

2. Gelbe Farben.

Quercitron. Die von der Oberhaut befreite gemahlene Rinde der in Amerika heimischen, aber auch in Frankreich und Süddeutschland angepflanzten Färbereiche, die in Form eines gelblichen oder rehfarbenen Pulvers im Handel vorkommt. Je feiner und je gelber das Pulver, desto geschätzter ist es. Der hellgelbe Farbstoff der Rinde, das Quercitrin, spaltet sich mit verdünnten Säuren in Isodulcit und Quercetin.

Die rötlichbraune Abkochung der Rinde ist nicht haltbar, darf also nur für den unmittelbaren Gebrauch hergestellt werden. Im Handel findet sich ein 10—20° Bé starker Quercitronextrakt, der feste Eindampfungsrückstand dieses Extraktes sowie die Produkte Flavin und Quercetin. Im Flavin ist nach Ganswindt ein saures, im Quercetin ein basisches Farbstoffprinzip anzunehmen. Zur Darstellung des bisher allein in Nord-Amerika fabrizierten Flavins zieht man nach Soxhlet (Chem. Zeitschr. 1890. 1345) 1000 kg Rinde mit 2½ ccm Wasser, das zum besseren Lösen des Quercitrins 5—7 % Krystallsoda oder die entsprechende Menge Borax oder Ammoniak vom Gewichte der Rinde enhält, in geschlossenen Batterien aus, oder man verdünnt Quercitronextrakt entsprechend mit Wasser und behandelt ihn dann kochend mit alkalischen Körpern und erhitzt (welche Operation von wesentlicher Bedeutung für die Qualität des Produktes ist) mit einem verdünnten Gemisch von 2 Tl. Schwefelsäure und 3 Tl. Salzsäure, das zweckmäßig bestimmte Anteile von metallischem Zinn in Lösung enhält, eine Stunde zum Kochen. Man nimmt an, daß hierbei eine ziemlich glatte Spaltung des Quercitrins in Quercetin und Isodulcit stattfinde. Nach beendetem Kochen wird durch Filterpressen gedrückt und das Preßprodukt getrocknet. Die Ausbeute beträgt nur 4—10 % Flavin in sehr wechselnden Qualitäten. Gutes Flavin hat das etwa 12—18 fache Färbevermögen von Quercitronrinde und Quercitronextrakt, gibt dabei viel reinere Nuancen und enthält auch keinen Gerbstoff.

Auf gerade umgekehrtem Wege wird das „Quercétine industrielle“ hergestellt, nämlich durch Extrahieren der Rinde, resp. Versetzen des verdünnten Extraktes mit dem Gemisch von Schwefel- und Salzsäure und Fällen des Filtrates mit Alkalien. Ein noch stärker als

Flavin und ein anders färbendes Produkt erhält man durch Behandeln desselben mit konz. Salpetersäure (von 36° Bé).

Quercitron liefert eine schöne Farbe und besitzt ein starkes Färbevermögen (3 mal so stark wie das des Gelbholzes und 8 mal so stark wie das des Waus).

Es wird noch verwendet zum Färben von Wolle und Baumwolle, zur Erzeugung von Mischfarben und zum Nuancieren von Blauholzschwarz.

Gute Quercitronrinde ist blaßgelb. Neben dieser äußeren, schon einen gewissen Anhalt gewährenden Prüfung ermittelt man von Rinde oder Extrakt den Gehalt an Wasser und an Asche (Verfälschung mit Ton oder Sand). Das Extrakt wird mit Dextrin und Leim, das Flavin oft mit bis zu 25 % kalziniertem Glaubersalz oder mit Kochsalz verfälscht und fühlt sich im letzteren Falle stets feucht an. Gutes Flavin darf sich nach Soxhlet (l. c.) nicht vollständig in kochendem Wasser lösen, die Lösung soll trübe und blaß sein; bei Zusatz von schwefelsaurer Tonerde darf kein Präzipitat entstehen, die Farbe der Flüssigkeit muß sich aber sofort in ein lebhaftes Gelb verwandeln. Die wäßrige Lösung des Flavins, in offenen Gefäßen aufbewahrt, verliert binnen wenigen Tagen das ganze Färbevermögen.

Der Farbstoffgehalt der Rinde oder des Extraktes sowie eine Verfälschung des letzteren mit Dextrin, Leim usw. oder der ersteren mit Gelbholz wird durch Probefärben (v. Cochenhausen in Muspratts Chemie, 3. Aufl., III, 259) ermittelt. Man siedet Wolle mit 1,5 % Zinnsalz und 3 % Oxalsäure an, wäscht und färbt je 1 g Wolle mit 20 ccm einer Lösung von 10 g Quercitronextrakt oder der entsprechenden Menge Quercitronrinde in 1000 ccm Wasser. Um den Farbstoffgehalt im Vergleich mit reinem Flavin oder einem guten Extrakte oder einer guten Rinde annähernd mit Zahlen auszudrücken, färbt man Proben Wollgarn von 1 g mit 1, 2, 3 ccm . . . 8, 9, 10 ccm . . . 18, 19, 20 ccm der in gleicher Weise dargestellten Lösungen der Vergleichsmaterialien.

Gelbholz. Das glänzend gelbe, sehr harte, gewöhnlich in Scheiten im Handel vorkommende Stammholz des Färbermaulbeerbaumes (Morus tinctoria), der in Westindien, Brasilien, Mexiko wächst. Die beste Sorte ist das Kuba-Gelbholz, eine sehr häufig im Handel vorkommende das Tampico-Gelbholz; außerdem kennt man Brasilien-, Portorico- und Jamaika-Gelbholz. Das Gelbholz soll ein lebhaft zitronengelbes, häufig von roten Adern durchzogenes Gefüge haben. Es wird entweder gemahlen oder in Form von Spänen oder von Extrakt (Kubaextrakt) angewendet. Enthält die Kalkverbindung des an und für sich farblosen Morins und Moringerbsäure (Maclurin). Wegen des Gehaltes an letzterer wird es auch zum Schwarzfärben benutzt. Man muß das Gelbholz mit Dampf extrahieren und dem Färbebad etwas Gelatine[1]) zusetzen, weil

[1]) Diese — etwa 5 % des angewandten Gelbholzes — scheidet die Moringerbsäure aus, die bei zu langem Kochen in der Flotte trübe und bräunliche Farben verursacht. Aus ganz ähnlichem Grunde reinigt man die Quercitronfarbflotte mit Leim oder Alaun.

beide Manipulationen einen günstigen Einfluß auf die Lebhaftigkeit und Schönheit der Farbe haben.

Unter dem Namen „Morin" fabrizieren J. Nowak Söhne und K. Benda in Smichow-Prag (D.R.P. 2552; Ber. 11, 1951) ein Produkt, das durch Auskochen von geraspeltem Gelbholz mit Wasser und 2 % Soda und Konzentration der Lösung auf 1,041 spez. Gewicht erhalten wird.

Santiago-Neugelb E und K sind nach einem neuen Verfahren durch die Firma G. Eberle & Co. (Stuttgart) hergestellte Gelbholzpräparate. Die Marke E ist ganz oxydiert und eignet sich besonders für Wolle und Baumwolle zum Färben in hellen Tönen; Marke K ist nur teilweise oxydiert und deshalb da zu empfehlen, wo oxydierende Beizen zur Wirkung kommen.

Unter der Bezeichnung Patentfustin sollen Kondensationsprodukte von Gelbholzextrakt und Diazokörpern Anwendung finden, die chromgebeizte Wolle gelbbraun färben.

Zur Wertbestimmung des Farbstoffes im Holz oder im Extrakt wird nach v. Cochenhausen (Muspratts Chemie, 3. Aufl., III, 262) Wolle mit 10 % Alaun ¾ Stunden lang angesotten und gewaschen; je 1 g Wolle wird mit 10 ccm einer Lösung von 10 g Gelbholzextrakt oder der Abkochung einer entsprechenden Menge von Gelbholz in 1000 ccm Wasser bei 80—90° ¾ Stunden lang gefärbt. Um den Farbstoffgehalt im Vergleiche mit einem guten Extrakte oder einem guten Holze annähernd in Zahlen auszudrücken, färbt man 10 Proben gebeiztes Wollgarn mit 1, 2, 3 .... 8, 9, 10 ccm einer in gleicher Weise dargestellten Lösung des Vergleichsmaterials.

Das Gelbholz findet in der Woll- und Baumwollfärberei (gleichzeitig mit anderen Farbhölzern) Anwendung zur Erzeugung von Mischfarben (Braun, Oliv) und zum Nuancieren von Blauholzschwarz.

Wau. Die getrockneten Stengel und Blätter der wild wachsenden, aber auch kultivierten geruchlosen Färberreseda. Sie enthalten den Farbstoff Luteolin. Je rascher der Wau getrocknet wurde, desto größer ist sein Färbevermögen. Er liefert sehr schöne und echte Farben, besonders in Verbindung mit Alaun auf Wolle und Seide, ist aber trotzdem durch das viel ausgiebigere Quercitron zurückgedrängt. Seine Hauptanwendung ist zur Herstellung von Schüttgelb (s. unten); auch erzeugt man durch Zusatz von Indigkarmin und Schwefelsäure zur Wauflotte auf Seide das bekannte Waugrün. Man unterscheidet französischen, deutschen und (geringwertigen) englischen Wau.

Gelbbeeren (Kreuzbeeren). Die unreifen, noch grün gesammelten Früchte einiger Rhamnusarten, die getrocknet von grüngelber Farbe sind. Am wertvollsten sind die persischen Kreuzbeeren. Die Beeren sollen weder gleich nach dem Einsammeln noch später als nach einem Jahre verwendet werden, weil in beiden Fällen der Farbstoff wenig ausgiebig ist. Die wäßrige Abkochung der Gelbbeeren hat eine grünlichbraune Farbe, die sich durch Alkalien in Orange verwandelt. Sie liefert ein schönes und auch ziemlich widerstandsfähiges Gelb, das

in der Papierfabrikation, namentlich aber zur Herstellung des Schüttgelb Verwendung findet. Gelbbeerenextrakt wird vielfach im Kattundruck zur Erzeugung von Applikationsgelb, Dampforange, Grün und Oliv gebraucht.

Schwarze Gelbbeeren nimmt man nicht gern; diese Färbung beweist, daß die Beeren feucht lagerten oder in reifem Zustande gesammelt wurden. Man bestimmt den Wert der Gelbbeeren durch Probefärben auf die bei Gelbholz angegebene Weise.

Orlean. Ein gegenwärtig fast nur noch zum Färben der Butter und von Firnissen verwendeter aus der Frucht von Bixa Orellana gewonnener Farbstoff. Er findet sich im Handel in Form eines knetbaren, außen bräunlichroten, innen roten Teiges von nicht angenehmem Geruch. Das Produkt kann viele Verunreinigungen, wie Blätter, Stärke, Holzstückchen, Gummi, Ziegelmehl, Coleothar, Bolus, enthalten.

Die Prüfung von Orlean muß seines sehr schwankenden Wassergehaltes wegen mit bei 100° getrockneten Proben vorgenommen werden. Zur Aschenbestimmung äschert man 5 g getrockneten Orlean ein. Gute Orleansorten enthalten 8—13 % Asche. Ein Aschengehalt über 15 % weist entschieden auf Verfälschung mit Mineralstoffen, die übrigens auch schon beim Zerreiben des Orleans mit Wasser leicht zu erkennen sind.

Die vergleichenden Färbeversuche mit Orlean führt man zweckmäßig wie folgt aus. (Mierzinski, „Die Erd-, Mineral- und Lackfarben", 1881, 344.) Man nimmt zu einem Bad

	für Baumwolle	für Seide
bei 100° getrockneten und gepulverten Orlean	5 g	0,5 g
Weinstein	10 -	1,0 -
destilliertes Wasser	200 -	200 -

erhitzt bis zum Kochen und taucht hierauf in das eine Bad einen Strang von 12 g Baumwolle, in das andere ein Strängchen von 2 g weißer Seide. Man kocht 15 Minuten lang, entfernt vom Feuer und zieht nach einer Stunde die Strähne aus den Bädern heraus, ringt sie aus, wäscht in einer großen Menge Wasser und läßt im Schatten trocknen. Man vergleicht die Tiefe der Nuance der einzelnen Proben. Jene Orleansorte ist die bessere, die dem als Typ angenommenen Orlean am nächsten steht.

Im Orlean finden sich zwei Farbstoffe: das Bixin und das Orellin. Das erstere wird durch konzentrierte Schwefelsäure tiefblau gefärbt, ohne Beimischung von Grün und Braun. Unreiner oder verdorbener Orlean dagegen gibt eine grünliche oder schwärzliche Färbung.

Schüttgelb. Ist mit Wau oder Gelbbeeren gefärbte Kreide oder tonhaltige Erde, die im Handel gewöhnlich in kugelförmigen Stücken vorkommt. Man kann statt der Erde auch Bleiweiß, Zinkweiß, Wismutweiß usw. als Grundlage des Schüttgelb wählen.

3. Rote Farben.

Cochenille ist durch künstliche Farbstoffe fast vollständig verdrängt, wird aber zum Färben von Wolle und Seide immer noch etwas

gebraucht. Cochenille ist eine Schildlausart, die auf Kaktusblättern lebt, meist in Plantagen gezüchtet wird und sich äußerst rasch vermehrt. Die in den Plantagen gezüchtete Cochenille (Mesteca) ist weit besser als die Wald- oder Feldcochenille (Silvestre). Auch die Art der Behandlung der eingesammelten Insekten ist von größtem Einfluß auf die Qualität. Die beste Qualität erhält man, wenn man die gesammelten Insekten den direkten Sonnenstrahlen aussetzt, wodurch sie bald getötet werden und den geschätzten silbergrauen Glanz erhalten (Mesteca jaspeada). Die dunkelbraune oder schwarzbraune Cochenille (Mesteca negra) wird durch Darren in Öfen auf heißen Platten oder in irdenen Pfannen gewonnen. Tötet man die eingesammelten Insekten durch rasches Eintauchen in heißes Wasser und läßt sie hierauf langsam trocknen, so erhält man die schlechteste (braunrote) Qualität (Mesteca renegrida). Auch die Zeit der Einsammlung beeinflußt sehr die Qualität. Die erste Brut, wo bloß trächtige Weibchen genommen werden, ist am besten; bei der zweiten Einsammlung nimmt man auch junge Insekten und bei der dritten, die wegen der bevorstehenden Regenzeit meist zeitig und eilig geschehen muß, gelangen neben vielen sehr jungen Insekten viele Unreinigkeiten in die Ernte. Die Cochenille wird in Mexiko, Südamerika, Algier, auf den Kanarischen Inseln und Java gezüchtet. Im Handel finden sich vier Hauptsorten: Vera-Cruz-, Honduras-, Kanarische und Java-Cochenille.

Eine gute Cochenille besteht aus 2—2½ mm langen, länglich halbrunden, schwärzlichen oder bläulichdunkelroten, ein silbergraues Ansehen besitzenden, leicht zerreiblichen, bitter und schwach zusammenziehend schmeckenden Insekten, die auf der flach gewölbten Rückseite parallel laufende Querstreifen zeigen, auf der Bauchseite flach oder konkav sind und beim Zerreiben ein schön dunkelrotes Pulver geben. Zwölf bis fünfzehn Stunden im Wasser gelegen, schwellen sie auf; es lassen sich dann mittels der Lupe der Saugrüssel sowie die an der Bauchseite sitzenden Füße erkennen. Das Wasser nimmt gleichzeitig eine intensiv karmoisinrote Farbe an. Nachgemachte Cochenille zerfällt bei dieser Operation zu einem Brei, und es kommt der Klebestoff, womit die künstliche Masse verbunden wurde, zum Vorschein.

Aus der Cochenille werden verschiedene Handelspräparate fabrikmäßig hergestellt:

1. Die Kuchencochenille, d. h. in Kuchenform gestampfte Cochenille, enthaltend etwa 80 % des Farbstoffes der gewöhnlichen Cochenille.

2. Karminlack (Florentiner, Pariser, Wiener Lack). Eine alkalische Cochenilleabkochung wird mit Alaun oder mit Alaun und Zinnsalz gefällt. Die Karminlacke werden als Wasser- und Ölfarben im Tapetendruck und in der Steindruckerei verwendet.

3. Karmin. Der aus fein gemahlener Cochenille (mit oder ohne Zusatz von Soda) erhaltene wäßrige Auszug wird durch eine schwache Säure oder ein saures Salz gefällt. v Cochenhausen (Muspratts Chemie, 3. Aufl., III, 247) gibt das Prinzip verschiedener Verfahren an;

z. B.: Man läßt 500 g fein zerriebene Cochenille mit dem 30 fachen Gewichte destillierten Wassers $^1/_4$ Stunde lang kochen, fügt 30 g Weinstein hinzu, kocht noch zehn Minuten, versetzt hierauf mit 15 g Alaun und läßt abermals zwei Minuten lang kochen. Die geklärte Flüssigkeit läßt man in flachen Glasgefäßen stehen. Der ausgeschiedene Karmin wird mit Wasser gewaschen und im Schatten getrocknet.

Wahrscheinlich ist der Karmin keine gewöhnliche Verbindung eines Farbstoffes mit Tonerde, sondern ein Tonerdekalkalbuminat des Karminfarbstoffes.

4. Cochenille ammoniacale. Auf 1 Teil gemahlene Cochenille werden 3 Teile Ammoniak vier Wochen lang bei vollkommenem Luftabschluß einwirken gelassen; hierauf fügt man 0.4 Teile frisch gefälltes Tonerdehydrat hinzu und verdampft in einem kupfernen Kessel bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches. Sie wird in Täfelchen und Teigform verkauft.

Die Cochenille ist wegen ihres hohen Preises sehr häufig Verfälschungen ausgesetzt, namentlich mit Bleistückchen, Bleifeilspänen, Sand und dergl. Man zerreibt etwa ½ g Cochenille in einem Porzellanmörser und schlämmt mit Wasser, wobei die genannten Verunreinigungen leicht entdeckt werden. Oft wird auch der Farbstoff der (nicht zerkleinerten) Cochenille extrahiert, letztere alsdann in eine Lösung von Rotholzextrakt gebracht und der künstlich wieder gefärbten Cochenille durch Schütteln mit Talk oder Bleiweiß das Ansehen der natürlichen guten (silbergrauen) Cochenille gegeben. Letztere Prozedur nimmt man in derselben Absicht auch häufig mit der schlechtesten Qualität (Mesteca renegrida) vor. Wird derartige Cochenille zwischen den Händen gerieben, so fällt ein weißes Pulver ab, und Schwefelwasserstoff bewirkt eine Schwärzung, falls Bleiweiß angewendet worden ist. Kalkwasser wird die Farbe des wäßrigen Extraktes einer solchen Cochenille nicht verändern; bei echter Cochenille geht sie hierdurch in Violett über. Auch Verfälschung mit gepulverter Orseille und Drachenblut (siehe unten) kommt vor. Ein abnormer Aschengehalt weist auf Verfälschung mit roten Farbstofflacken hin.

E. Donath (Färber-Ztg. 1894/95, 174): Verfälschung des Cochenillekarmins mit den Lacken von Teerfarbstoffen. Diese Zusätze sind durch die unvollständige Löslichkeit des verfälschten Produktes in Ammoniak sowie durch einen Veraschungsversuch zu entdecken.

Der echte Cochenillekarmin ist in Ammoniak vollständig löslich, die Teerfarbstofflacke aber nicht. Man braucht bloß in einem Porzellantiegel eine kleine Menge echten Karmins und in einem zweiten eine ungefähr gleiche Menge der zu prüfenden Probe vorsichtig zu erhitzen. Der Geruch des sich zersetzenden echten Karmins ist gleich dem, der bei der Zersetzung von Proteinsubstanzen durch Hitze wahrnehmbar ist, während der Geruch der genannten Falsifikate sofort einen gewissen Schluß auf ihre Abstammung gestattet: der Eosinlack zeigt beim Erhitzen einen ganz deutlichen Bromgeruch, der Päoninlack einen solchen nach Phenol, ein aus Biebricher Scharlach bereiteter Barytlack einen

ebenfalls charakteristischen, von dem des echten Karmins sofort zu unterscheidenden Geruch.

Bei der völligen Verbrennung bemerkt man bei den gefälschten Proben größeren Rückstand an Asche, deren qualitative Prüfung weitere Anhaltspunkte liefert.

Die Wertbestimmung der Cochenille kann erfolgen durch Kolorimetrie, durch Probefärben oder endlich durch volumetrische Ermittlung des Farbstoffgehaltes.

a) Kolorimetrie. Man erschöpft 1 g Cochenille mit 1 L. kochendem Wasser, setzt, falls die Lösung einen Stich ins Orangefarbene zeigt, einige Tropfen Alkali zu und prüft in dem Kolorimeter von Houton - Labillardière, von Salleron, von Collardeau oder von Müller, oder man wendet am einfachsten zwei nebeneinander stehende Büretten von gleichen Dimensionen an, von denen die eine die Normalflüssigkeit, die andere die Versuchsflüssigkeit enthält, und verdünnt die stärker, gefärbte bis die Farbenintensität beider gleich ist.

b) Probefärben. Man kocht 1 g gepulverte Cochenille mehrmals mit Wasser aus und verdünnt die vereinigten Lösungen mit Wasser auf 1 L. Für je 1 g des zum Färben verwendeten Wollengarnes verwendet man 100 ccm dieser Lösung, verdünnt diese mit Wasser und setzt 3 % Oxalsäure und 1.5 % Zinnsalz (Prozent des Wollgewichtes) hinzu. In dem so hergestellten Farbbade erwärmt man das vorher gut angefeuchtete Garn nach und nach innerhalb einer halben Stunde bis zum Kochen und setzt das Kochen noch $^1/_2$ Stunde lang fort. Man kann auch die Wolle vorher mit Zinnsalz und Oxalsäure ansieden, hierauf waschen und in einem neuen Bade mit der gleichen Menge der Cochenilleabkochung ausfärben. Wenn man die zu untersuchende Cochenille mit einer mustergültigen Ware vergleichen will, so stellt man sich von 1 g der letzteren in der angegebenen Weise eine Abkochung her und färbt in 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 ccm derselben unter Zusatz von Oxalsäure und Zinnsalz je 1 g Wolle. Mit Hilfe der so hergestellten Skala kann der Wert einer Cochenille im Vergleich zu einer Musterware in Zahlen ausgedrückt werden.

c) Volumetrische Wertbestimmungen. Als beste ist die von Löwenthal (Zeitschr. f. anal. Chemie 6, 179; 1877)[1]) zu bezeichnen. 5 g ganze Cochenille werden zunächst mit $1^1/_2$ L. destilliertem Wasser eine Stunde gekocht, das Extrakt durch ein gewöhnliches Teesieb gegossen und die im Siebe zurückgebliebene Cochenille noch einmal mit 1 L. destilliertem Wasser $^3/_4$ Stunden gekocht. Man bringt nach dem Erkalten auf 2 L., entnimmt 100 ccm, verdünnt diese auf 1 L., setzt ein bestimmtes Volumen Indigokarminlösung hinzu und titriert mit Permanganatlösung. In gleicher Weise wird eine gute Vergleichscochenille behandelt und titriert. Hat man beispielsweise für letztere + Indigolösung 25,6 ccm Permanganat, für die zu prüfende Cochenille + Indigo-

[1]) Vgl. auch die Löwenthalsche Methode der Gerbstoffbestimmung im Abschnitte „Gerbstoffe".

lösung 21,0 ccm Permanganat, für das angewendete Volumen Indigolösung aber 11,2 ccm Permanganat gebraucht so verhalten sich die Farbstoffwerte bei den Cochenillesorten wie 25,6—11,2 zu 21,0—11,2 oder wie 14,2 zu 9,8 oder wie 100 zu 68,05.

Oder man benutzt nach Penny (Journ. f. prakt. Chem. 71, 119) eine titrierte Lösung von rotem Blutlaugensalz zur Wertbestimmung. 1 g fein gepulverte Cochenille wird mit 50 g verdünnter Kalilauge gekocht; nach Zusatz von noch 25 ccm Wasser läßt man tropfenweise eine Lösung von 5 g Ferricyankalium in 1 L. Wasser hinzufließen, bis die Lösung statt der purpurroten Farbe eine gelbbraune angenommen hat. Den Wirkungswert des Ferricyankaliums stellt man durch eine Lösung von 1 g mustergültiger Cochenille in verdünnter Kalilauge fest.

Wertbestimmung nach G. F. Merson (Pharm. Journ. 64, 309). Die Methode berut auf der titrimetrischen Ermittlung derjenigen Menge einer 1 % wirksames Chlor enthaltenden Lösung von unterchlorigsaurem Natron (oder Calcium), die nötig ist, um einen schwach ammoniakalischen Auszug der fein gepulverten Cochenille zu entfärben. Etwa 20 ccm der Chlorlösung wären nötig, um 1 g bester Cochenille zu entfärben. Der Farbwert einer solchen Ware wird mit 100 bezeichnet. Zwischen Aschengehalt[1]) und Farbwert bestehen keine direkten Beziehungen. Dunkle Cochenille besitzt in der Regel stärkeres Färbevermögen und geringeren Aschengehalt als die beliebte silbergraue, ist auch im allgemeinen weniger häufig verfälscht. Als Verfälschungsmittel kommen Baryumsulfat, Kalk und erdige Stoffe zur Anwendung.

Karmin kann wie Cochenille mit Hilfe der Chlorlösung untersucht werden. Der Aschengehalt schwankt zwischen 4,8 und 8,5 %, ist aber ebenfalls von geringerer Bedeutung.

Lac-Dye. Die durch die Stiche der Lackschildlaus veranlaßten harzigen, durch den Farbstoff der Schildlaus gefärbten Ausschwitzungen der Zweige gewisser Feigenbäume Ostindiens bilden den sog. „Stocklack", aus dem man zunächst durch warmes Auspressen das Harz, sodann durch Ausziehen des Rückstandes mit verdünnter Sodalösung den Farbstoff gewinnt. Seine Lösung wird konzentriert, mit Alaun gefällt und der Niederschlag event. noch mit Ton, Gips, Kreide u. dergl. gemischt.

Das beste Prüfungsmittel des Lac-Dye ist das Probefärben, das wie bei Cochenille ausgeführt wird.

Lac-Dye in seinen besseren Sorten ähnelt den schlechteren Sorten Persio. Zur Unterscheidung beider erwärmt man eine kleine Probe mit Spiritus. Persio gibt eine schön kirschrote Lösung, während sich von Lac-Dye nur das Harz zu einer alkoholischen Schellackflüssigkeit-ähnlichen Lösung löst. Von dem Farbstoff der Cochenille unterscheidet sich Lac-Dye hauptsächlich nur durch seine geringe Löslich-

---

[1]) Der Aschengehalt unverfälschter Cochenille, der bei der Handelsware zwischen 2,4 und 43,6 % gefunden wurde, darf nach Merson 4 % nicht überschreiten. Im übrigen ist derselbe von untergeordneter Bedeutung.

keit in Wasser, während die mit beiden erzeugten Lacke fast identisches Verhalten zeigen.

Rotholz. (Brasilienholz.) Findet sich in mehreren Varietäten (Brasilien-, St. Martha-, Nicaragua-, Japan-, Lima-, Brasiliet-, Kalifornien-, Kolumbia-Holz) in Brasilien, Zentralamerika, auf Jamaika und den Antillen, Ostindien, Japan usw. und in Form von derben Stücken, geraspelt oder als Pulver oder endlich als flüssiges oder festes Extrakt (für dessen Darstellung namentlich Lima- und St. Marthaholz verwendet werden) im Handel. Das schmutzig rotbraune bis blauschwarze Holz ist geruchlos, schmeckt süßlich und färbt beim Kauen den Speichel rot. Gemahlenes Rotholz erteilt — zum Unterschied von Blauholz — kaltem Wasser nach etwa einer Viertelstunde eine lebhafte Färbung. Die mit Rotholz erzeugten Farben sind schön, aber keineswegs dauerhaft. Rotholzpulver, ein Jahr lang dem Licht ausgesetzt, enthält keinen Farbstoff mehr. Dagegen wird eine im Dunkeln und Kühlen aufbewahrte Rotholzabkochung (unter Gärung, Desoxydation einiger hinderlicher Stoffe und Abscheidung von Gerbstoff) mit der Zeit viel besser. Gut ist es auch, während der Abkochung etwas abgerahmte Milch zuzusetzen. Vorherige Gärung des feuchten Farbholzpulvers (auf 100 kg Wasser etwa ½ kg Gelatine gelöst und mit der Lösung das Rotholz einige Tage befeuchtet) bewirkt eine leichtere und bessere Extraktion des Farbstoffes.

Der farbstoffbildende Körper des Rotholzes ist das Brasilin, das durch Oxydation in alkalischer Lösung an der Luft in Brasileïn übergeht.

Das Brasilin fixiert sich auf der Faser ausschließlich in Form eines Lackes. Es findet fast nur noch zur Nuancierung anderer Farben auf Baumwolle und zur Herstellung von Holzbraun auf Wolle Anwendung. Die mit Rotholz erzeugten Farben sind sehr wenig beständig. Man kann bei der Wertprüfung von Rotholz oder seinem Extrakte folgende Bestimmungen vornehmen.

1. Wasser- und Aschenbestimmung mit 5 g Extrakt resp. 10 g Spänen.

2. Kolorimetrische Prüfung (namentlich des Extraktes). Man wendet das einfache Verfahren von Trimble (Journ. Soc. of Dyers and Colorists 1885, 92 durch Chem.-Ztg. Rep.) an. Auf Grund der vorhergegangenen Wasserbestimmung des Extraktes löst man von demselben so viel auf, daß 1 Liter der Lösung gerade 1 g trockenes Extrakt enthält. Andererseits löst man 2 g reines umkrystallisiertes Kupfersulfat zu 1 Liter. Man versetzt nun 1 ccm einer Extraktlösung (von obiger Konzentration und bereitet aus bestem käuflichen Extrakte) mit 10 ccm Wasser und 1 ccm der Kupfervitriollösung, erhitzt schnell zum Sieden und verdünnt die in einen graduierten Zylinder gegossene Flüssigkeit mit destilliertem Wasser auf 100 ccm. Das zu prüfende Extrakt wird genau in derselben Weise behandelt und seine gefärbte Lösung in einem gleichen graduierten Zylinder so lange mit Wasser verdünnt, bis beide Flüssigkeiten, von oben betrachtet, genau gleiche Färbung haben. Die Typflüssigkeit muß wegen der raschen Veränderlichkeit der Färbung alle 10—15 Minuten erneuert werden.

3. Das Probefärben nimmt man mit auf 1 Liter verdünnten Abkochungen von 5 g Extrakt oder 20 g Holz vor. Soll zur Probefärbung Wolle verwendet werden, so siedet man diese mit 3 % Kaliumbichromat, jedoch ohne Zusatz von Schwefelsäure, an und färbt je 1 g Wolle mit 10 ccm der Farbstofflösung aus. Baumwolle wird vor dem Ausfärben in eine Lösung von essigsaurem Aluminium (5⁰ Bé) gelegt, ausgedrückt und einige Zeit in feuchter warmer Luft aufgehängt oder zuerst mit einer Lösung von 3 % Gerbsäure und hierauf, ohne zu spülen, in Lösungen von essigsaurem Aluminium oder Zinnsalz oder einer Mischung beider (5⁰ Bé) gelegt und alsdann gewaschen. Zum Ausfärben verwendet man 20 ccm der Farbstofflösung für je 1 g Baumwolle.

„Purpurlackrot hell", „mittel" und „dunkel" sind hellpurpurfarbene oder dunkler purpurrot gefärbte Lackfarben, die durch Fällen einer mit Alaun versetzten wäßrigen Rotholzextraktlösung mit Soda erhalten werden (Dinglers Journ. 1898, 79, S. 155). Ähnlich dargestellt ist „Purpurhellrot", eine hellpurpurrote Farbe, bei deren Gewinnung der Rotholzextraktlösung noch etwas Fuchsin zugesetzt wurde.

Krapp. Der Krapp ist die Wurzel einer perennierenden Pflanze, Rubia, die im mittleren Asien und südlichen Europa einheimisch ist. Das Handelsprodukt wird durch Mahlen der Wurzeln gewonnen und stellt ein gelbbraunes oder bräunlichrotes Pulver dar; nur selten wurden die unzerkleinerten Wurzeln (Alizarin) in den Handel gebracht.

An verfälschenden Zusätzen sind gefunden worden: Ziegelmehl, Sand, Ton, Ocker, gewisse Farbhölzer (Rotholz, Sandelholz usw.), gerbstoffhaltige Materialien u. a. m.

Die Prüfung des Krapp sowie die der Krapppräparate (Garancin) geschieht durch Probefärben.

Safflor. Die getrockneten Blumenblätter der namentlich in Ägypten in guter Qualität wachsenden Färberdistel, die einen in Wasser löslichen gelben und einen unlöslichen roten Farbstoff (das Carthamin) enthalten. Zur Darstellung des letzteren zieht man eine größere Menge Safflor so lange mit kaltem Wasser aus, bis es kaum mehr gelb gefärbt wird. Die stark abgepreßte Masse wird einige Stunden mit einer 0,15 proz. Lösung von Soda maceriert, wieder abgepreßt, die Flüssigkeit klar durch Leinwand filtriert, das Carthamin durch Essigsäure ausgefällt und durch nochmaliges Lösen in Weingeist und Fällen mit Wasser gereinigt. Das Carthamin findet sich im Handel unter dem Namen Safflorrot in fester Form, als Safflorextrakt oder Safflorkarmin in flüssiger Form.

Die Güte des Safflors erkennt man an der feurigroten Farbe. Mattfarbiger Safflor wurde spät geerntet oder schlecht getrocknet. Guter Safflor soll keine Stückchen von Holz, Blätter, Sand, schwarze Blüten enthalten.

Mit gepulvertem Kalk gemengt, wird das Carthamin als rote Schminke angewendet. Safflor ist in der Seiden- und Baumwollfärberei durch künstliche Farbstoffe wie Safranin, Eosin, Rhodamin S. u. a. fast gänzlich verdrängt worden. Zusatz von etwas Orlean erhöht das Feuer der Farbe. Zu sehr dunklen Nuancen setzt man $\frac{1}{3}$ Orseille.

Drachenblut wird gewonnen durch Auskochen des roten harzigen Saftes mehrerer Kalmusarten. Das beste kommt in kugelförmigen dunkelbraunen Stücken vor, die zerrieben ein schönes hochrotes Pulver geben. Beim Erhitzen riecht es nach Benzoesäure, von der es kleine Mengen enthält. Es löst sich sehr leicht in Weingeist und Ölen mit roter, in Alkalien mit mehr violetter Farbe. Wird wegen seiner tiefblutroten Farbe häufig zu Firnissen und dergl. verwendet.

Katechu (Cachou, braunes Katechu usw.) wird durch Auskochen des Holzes der Acacia catechu, des Holzes und der Frucht der Betel- oder Arecanuß mit Wasser und Eindampfen der erhaltenen Lösung bis zur Sirupkonsistenz erhalten.

Hauptsorten: Bombay-, Bengal- und Pegu-Katechu. Sie stellen große, unregelmäßige, hell- bis dunkelbraun gefärbte Blöcke dar, die sich in heißem Wasser mit dunkelbrauner Farbe lösen und einen herben und bitteren Geschmack besitzen.

Gambir (gelbes Katechu, Würfel-Katechu) wird durch Auskochen der Blätter von Uncaria gambir gewonnen und bildet undurchsichtige, bräunlichgelbe Würfel von 3—4 cm Seitenlänge oder Blöcke, die in kaltem Wasser wenig, beinahe vollständig in heißem Wasser löslich sind.

Katechu und Gambir enthalten wechselnde Mengen an Katechin, Katechugerbsäure und eines braunen Körpers, der durch Oxydation der ersteren bei der Fabrikation entsteht. Sie besitzen zusammenziehenden süßlichen Geschmack.

Gambir enthält hauptsächlich Katechin.

Präpariertes Katechu wird durch Erhitzen von braunem oder gelbem Katechu mit Kaliumbichromat oder Aluminiumsulfat oder Kupfervitriol hergestellt.

Katechu und Gambir werden in großen Mengen in der Baumwollfärberei und -druckerei und zum Färben (Beschweren) von Seide gebraucht.

Die verschiedenen Sorten zeigen in Farbstärke und Nuance bedeutende Abweichungen. Oft sollen sich Zusätze von Mineralfarbstoffen (Sand, Kochsalz) und Stärke, Dextrin, getrocknetes Blut vorfinden.

Mineralische Beimengungen werden durch Veraschung ermittelt. Gute Sorten sollen nicht über 3—4 % Asche enthalten. Der Wassergehalt variiert zwischen 15—25 %.

Eine zuverlässige Beurteilung gestatten einzig vergleichende Probefärbungen bzw. Beschwerungsversuche. (S. auch v. Cochenhausen, Zeitschr. f. angew. Chemie **17**, 876; 1904.)

Kino (Kinogummi) ist der eingedickte Saft von Pterocarpus marsupium und stellt kleine glänzende braun- oder schwarzrote Stücke dar und gleicht dem Katechu.

Kastanien-Extrakt kommt in glänzend schwarzen Stücken oder als brauner Sirup in den Handel und wird aus dem Holz der Roßkastanie gewonnen. Er dient namentlich in der Seidenfärberei zum Schwarzfärben.

Bezüglich Prüfung gilt das oben für Katechu Gesagte. (S. übrigens auch Abschnitt „Gerbstoffe“, dieser Band, S. 315.)

Prüfung der Gespinstfasern.[1]

Von

Prof. Dr. R. Gnehm in Zürich.

I. Die bei der Prüfung der Gespinstfasern angewendeten wichtigeren Reagenzien und Operationen.

Bei allen chemischen Reaktionen ist aufs genaueste die angegebene Konzentration usw. der Reagenzien innezuhalten, da man sonst durchaus unsichere Resultate erhalten wird.

1. Jodlösung und Schwefelsäure-Mischung. a) Die Jodlösung wird bereitet durch Auflösen von 1 g Jodkalium in 100 g destilliertem Wasser und Zusatz von Jod bis zur Sättigung, d. h. bis Jod ungelöst am Boden des Gefäßes sich abscheidet. Man beläßt diesen ungelösten Überschuß an Jod in der Flüssigkeit, um diese stets gesättigt zu erhalten. Indessen muß die Jodlösung nach einiger Zeit trotzdem erneuert werden. Hartwich empfiehlt eine Lösung aus 3 KJ, 1 J, 60 H_2O. b) Die Schwefelsäure-Mischung. Zu einer Mischung von 2 Volumen reinstem Glycerin und 1 Volumen destilliertem Wasser setzt man langsam und vorsichtig unter steter Abkühlung 3 Volumen konzentrierter Schwefelsäure. Um diese Mischung stets in der richtigen Konzentration zu erhalten, setzt man ihr zeitweise etwas konzentrierte Schwefelsäure zu.

Beide Reagenzien werden stets zusammen angewendet zur Prüfung auf Cellulose (Pflanzenfasern) und auf verholzte Fasern. Die zu prüfende Faser oder ihre Querschnitte werden auf dem Objektträger mit einigen Tropfen der Jodlösung versetzt. Nachdem man letztere einige Zeit hat einwirken lassen, wird der von der Faser nicht aufge-

---

[1]) Ausführliches über dieses Kapitel ist zu finden in: H. Schacht: „Die Prüfung der im Handel vorkommenden Gewebe durch das Mikroskop und durch chemische Reagenzien". — v. Höhnel: „Mikroskopie der technisch verwendeten Faserstoffe". — Dr. J. Herzfeld: „Die technische Prüfung der Garne und Gewebe", **1896**. — Siehe auch B. S. Summers: „Microscopical Identification of some useful fibres" (Journ. Soc. Chem. Ind. **1899**, 989). — Dr. I. Wiesner: „Die Rohstoffe des Pflanzenreichs usw.", II. Aufl., **1900**. — Dr. Carl Süvern: „Die künstliche Seide usw.". Berlin, Julius Springer, **1907**, II. Aufl. — Chemische Untersuchung von Textilmaterialien von M. M. Jameson (Textile Color. **1902**, 289; Zeitschr. f. F.- u. Textil-Chem. **1903**, 85). — Zetzsche: Faserstoffe. **1905**, II. Aufl. H. F. Adolf Thalwitzer, Kötzschenbroda und Leipzig.

nommene Überschuß mit etwas Fließpapier sorgfältig weggenommen, worauf man 1—2 Tropfen der Schwefelsäuremischung hinzusetzt. Bei Vorhandensein reiner Cellulose tritt (ohne Quellung) eine rein blaue Färbung ein, während verholzte Fasern gelb gefärbt werden.

Diese beiden Reagenzien werden nach von Höhnel leicht auf ihre Wirksamkeit geprüft, indem man damit auf die eben angegebene Art einige Flachsfasern behandelt. Diese dürfen nach Zusatz der Schwefelsäure nicht quellen (also keine Formveränderung erleiden) und müssen rein blau erscheinen. Wenn die Flachsfaser aufquillt, so ist die Schwefelsäure zu konzentriert; wenn die blaue Farbe nicht sofort auftritt (oder mehr violett oder rosa erscheint), so ist die Schwefelsäure zu stark verdünnt. Im ersteren Falle muß man etwas Glycerin, im letzteren etwas konzentrierte Schwefelsäure zusetzen.

2. Chlorzinkjod kann statt der Jodlösung und Schwefelsäuremischung zu demselben Zwecke gebraucht werden. Es färbt Cellulose rötlich- bis blauviolett und wird hergestellt, indem man zu einer Lösung von Jod in Jodkalium eine konzentrierte Lösung von Chlorzink setzt. Die Flüssigkeit muß nach Hartwich 8 Tl. Jodkalium, 25 Tl. Chlorzink, 8,5 Tl. Wasser und Jod bis zur Sättigung enthalten, wenn sie sicher wirksam sein soll.

3. Reagenzien auf verholzte Fasern sind die allbekannten, wie wäßrige Lösung von Indol und Salzsäure (Rotfärbung), schwefelsaures oder salzsaures Anilin und (zwar nicht notwendig, aber sehr zweckmäßig) nachträglicher Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure (goldgelbe Färbung), Phloroglucin (in 10proz. alkoholischer Lösung) und konz. Salzsäure (rote Färbung), salzsaures Naphtylamin (Orangefärbung). Beachtenswert ist, daß Querschnitte von Jute (mit den meisten dieser sub 3 genannten Reagenzien) die zu erwartende Farbenreaktion nicht geben, während sie durch die sub 1 erwähnte Behandlung mit Jod und Schwefelsäure schön gelb werden.

Nach Beobachtungen von Prof. Hartwich (Privatmitteilung) gibt Jute die Ligninreaktion mit Phloroglucin und Salzsäure (rot) und wird mit Chlorzinkjod violett. Es gibt übrigens Jute, der das Lignin künstlich entzogen ist.

Zum Nachweis von Lignin benützt E. Nickel (Chem.-Ztg. 17, 1209 und 1243: 1893) Hydrazinsulfat und Phenylhydrazinchlorhydrat. Eine kalte Lösung von Hydrazinsulfat bringt auf Holz im Laufe einiger Minuten ein deutliches Hellgelb hervor. Läßt man, nachdem sich die gelbe Farbe deutlich entwickelt hat, Salzsäure von etwa 20 % einwirken, so geht das Gelb in ein Orange über, dessen Stärke allmählich zunimmt.

Mit einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin nimmt Holz eine leichte gelbe Färbung an, die durch Hinzufügen von verdünnter Salzsäure (etwa von 15 %) sich verstärkt. Überläßt man dann die Holzprobe sich selbst, so tritt im Laufe einer Stunde, oder bei manchen Holzsorten erst viel später, ein deutliche Umwandlung des Gelb in ein ziemlich reines Grün ein.

4. Kupferoxydammoniak. Soll dasselbe die bekannten chemischen Reaktionen geben, so muß es genau nach bestimmten Vorschriften bereitet sein (vgl. von Höhnel. l. c. S. 23 und 27). Eine Lösung von Kupfervitriol wird mit Ammoniak versetzt. Der entstehende bläuliche Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und dann durch Pressen zwischen Fließpapier von der überschüssigen Flüssigkeit möglichst befreit. Hierauf wird er noch feucht in möglichst wenig konzentriertem Ammoniak gelöst; oder man fällt Kupfersulfatlösung mit Natronlauge, wäscht den Niederschlag gut aus und löst in 20 proz. Ammoniakflüssigkeit[1]). Die entstehende stark nach Ammoniak riechende dunkelblaue Flüssigkeit wird in einem besonders gut schließenden Fläschchen im Dunkeln aufbewahrt. Kupferoxydammoniak zersetzt sich im Lichte und durch Entweichen des Ammoniaks. Wenn es richtig dargestellt ist, so löst es trockene Baumwolle sofort auf. Fasern, die aus reiner Cellulose bestehen, oder die vorher durch Behandlung mit Salpetersäure von dem Holzstoffe befreit sind, sowie schwach verholzte Fasern (z. B. Hanf) quellen in gutem Kupferoxydammoniak stark auf oder lösen sich darin. Stark verholzte Fasern quellen wenig oder gar nicht.

5. Ammoniakalische Nickellösung. Eine Lösung von 25 g krystallisiertem Nickelsulfat in 500 ccm Wasser wird mit Natronlauge versetzt. Das ausgefallene Nickeloxydulhydrat wird gut gewaschen und in 125 ccm konzentriertem Ammoniak und 125 ccm Wasser gelöst.

Diese Flüssigkeit löst Seide sofort auf; Leinen und Baumwolle verlieren beim Behandeln mit dem Reagens nur 0,45 % und reine Wolle nur 0,33 % an Gewicht.

6. Die Trennung von Faserbündeln in ihre Elemente ist nötig, wenn man die einzelne Faser untersuchen will, und geschieht durch Kochen mit dem Schulzeschen Gemische.

Zu diesem Zwecke verfährt man nach Hartwich am besten folgendermaßen. Man gibt die Fasern in ein Reagenzglas, versetzt mit einigen Kubikzentimetern Salpetersäure und mit einer Messerspitze Kaliumchlorat, erhitzt bis zum beginnenden Kochen und stellt beiseite, bis die Gasentwicklung aufgehört hat. Dann wäscht man mit Wasser aus und zerzupft die Fasern auf dem Objektträger. Man darf nicht zu lange kochen, weil manche Faserbündel sich dann schon im Reagenzglas völlig in die einzelnen Fasern trennen.

Nach der Methode von Vétillard wird die betreffende Faser eine halbe Stunde in einer 10proz. Sodalösung gekocht, nach dem Kochen gut mit Wasser ausgewaschen und zwischen den Fingern zerrieben, wodurch die Trennung vervollständigt wird. (Die Methode verlangt oft ein

---

[1]) Das frisch bereitete Reagens ist so stark, daß es momentan löst; man kann deshalb Quellungserscheinungen unter dem Mikroskop nicht beobachten. Unter solchen Umständen legt man die Fasern am besten in Wasser ein, saugt das überschüssige Wasser ab und läßt das Reagens vom Rande zutreten (Hartwich).

tagelanges Kochen, ist aber zuweilen nicht zu umgehen, wenn die Fasern den Holzstoff bewahren sollen.),

7. Die Herstellung von dünnen Querschnitten geschieht nach von Höhnel (l. c. S. 23) in der Weise, daß man ein aus möglichst parallel gelegten Fasern bestehendes kleines Bündel mit einer dicken etwas Glycerin enthaltenden Gummilösung durchtränkt und bestreicht und dann gut trocknen läßt. Die Gummilösung darf weder zu viel noch zu wenig Glycerin enthalten. Im ersteren Falle wird das durchtränkte Faserbündel nicht hart, im letzteren wird es spröde beim Trocknen und zerbricht beim Versuche, Querschnitte daraus zu erzeugen. (Die Einbettungsmasse wird nach Hartwich folgendermaßen dargestellt: 70 g Gummi arabic. werden in gleichviel Wasser langsam gelöst; 4 g Hausenblase läßt man in 16 g warmem Wasser quellen und drückt durch Musselin. 10 g dieser Lösung werden der Gummilösung zugefügt, das Ganze im Wasserbade erwärmt und mit 12 g Glycerin gemischt.) Das getrocknete Bündel wird zwischen zwei Korke gelegt, fest eingeklemmt und gebunden. Nun kann man mit einem scharfen Rasiermesser beliebig dünne Querschnitte erzeugen, die möglichst senkrecht zur Achse der Faser herausgeschnitten sein sollen. Beim Schneiden der Fasern soll man nicht trachten, Querschnitte durch das ganze Bündel zu erhalten, sondern kleine, möglichst dünne Stücke abzuschneiden. Die erhaltenen Schnitte bringt man in einen ganz kleinen Tropfen Wasser auf dem Objektträger, weil in einem großen Tropfen die Querschnitte sich zu sehr zerstreuen und dann schwer aufzufinden sind.

II. Chemische Prüfung der Gespinstfasern.

Das Verhalten der Fasern gegen Reagenzien ist aus folgenden Tabellen ersichtlich (Herzfeld, Die techn. Prüfung d. Garne usw. 1896):

I. Charakteristische Färbungen durch Farbstoffe.

	Wolle	Seide	Flachs	Baumwolle
Krapptinktur	färbt nicht	färbt nicht	orange	gelb
Cochenilletinktur	scharlachrot	scharlachrot	violett	hellrot
	wenig entfärbt in Chlorkalklösung		entfärbt sich langsam	entfärbt sich schnell
			durch Chlorkalklösung	
Fuchsinlösung [nach Liebermann[1])]	rot	rot	ungefärbt	ungefärbt
Saure Teerfarbstoffe	färben	färben	farblos	farblos
Mikadofarbstoffe	—	—	färben	färben

[1]) Zur Darstellung derselben versetzt man eine wäßrige gesättigte Fuchsinlösung tropfenweise so lange mit Natronlauge, bis Entfärbung eintritt.

II. Einwirkung verschiedener Salzlösungen.

	Wolle	Seide	Flachs und Baumwolle
Chlorzink[1])	löst teilweise auf	löst auf	Faser ungelöst violette Färbung
Zinnchlorid	unverändert	unverändert	schwarz gefärbt
Silbernitrat	violett bis braunschwarz	keine Färbung	keine Einwirkung
Quecksilbernitrat (Millons Reagens)	ziegelrot bis braun	id.	id.
Kupfer- oder Eisensulfat	schwarz	id.	id.
Natriumplumbat (Lösung von Blei in Ätzalkali)	schwarze Färbung	keine Färbung	—
Kupferoxydammoniak	nur Aufquellen	keine Veränderung	Aufquellen, teilweise Lösung unter Blaufärbung
Nickeloxydammoniak	nicht aufgelöst	löst auf	nicht aufgelöst

III. Einwirkungen von alkalischen Flüssigkeiten usw.

	Wolle	Seide	Flachs	Baumwolle	Hanf	Jute
Kalilauge	löst auf	löst auf	Aufquellen, Faser wird braun und gelb, später bleicher	Aufquellen, Faser nur schwach gelb	Faser färbt sich braun	
Natronlauge	id.	löst langsam auf und rötet leicht	braungelb	schwach gelb	bräunlich	
Ammoniak	—	—	—	—	ungerösteter: orangegelb gerösteter: schwach violett	—

	Wolle	Seide	Flachs	Baumwolle	Hanf	Jute
Zur alkalischen Lösung der Faser ein Zusatz von:						
a) Nitroprussidnatrium	violett	keine Färbung	—	—	—	—
b) Bleizuckerlösung	schwärzt sich	—	—	—	—	—
c) Kupfersulfat	viol. spät. braun	violett	—	—	—	—

Holzstoffnachweis (Lignin) in Hanf, Jute usw.: mit Anilinsulfat (Gelbfärbung), mit Indol und Schwefelsäure (Rosafärbung), mit salzs. Naphtylamin (Orangefärbung).

[1]) Konzentrierte Lösung von 1,7 spez. Gew.

IV. Einwirkung von Säuren usw.

	Wolle	Seide	Flachs	Baumwolle	Hanf	Jute
Schwefelsäure	erst in der Hitze gelöst	in heißer Säure schnell löslich	kalt und konzentriert schnell aufgelöst	rasch gelöst	langsam gelöst	langsam gelöst
Salpetersäure	färbt gelb und löst langsam	färbt gelb und löst schnell	nicht gefärbt und löst	nicht gefärbt	gelblich	—
Chlorwasser	wird spröde und gelb	wird gelber	bleicht	bleicht	gelbbraun	auf Zusatz von Ammoniak violett
Jodlösung	—	—	gelblichbraun bis gelblich	gelb	—	hellbraun
Pikrinsäure	gelb	gelb	—	—	—	—
Jod- und Schwefelsäure (Cellulosereaktion)	—	—	Aufquellen und Blaufärbung	Aufquellen und Blaufärbung	langsames Aufquellen, grünliche Färbung	langsames Aufquellen, gelbe bis braune Färbung
Thymol und Schwefelsäure (Cellulosereaktion)	—	—	rotviolett	rotviolett	—	—
Zucker und Schwefelsäure (Furfurolreaktion)	rosenrot	rosenrot	—	—	—	—

A. Unterscheidung der tierischen von der vegetabilischen Faser.

1. Methode von Molisch (Dingl. 261, 135; 1886). Ungefähr 0,01 g der vorher zur (Entfernung von Appreturmasse usw.) gut ausgekochten und mit viel Wasser abgespülten Faserprobe wird in einem Probierglas mit etwa 1 ccm Wasser, sodann 2 Tropfen einer alkoholischen 15—20proz. α-Naphtollösung versetzt und schließlich konzentrierte Schwefelsäure (beiläufig so viel, als Flüssigkeit vorhanden ist) hinzugefügt. Liegt eine Pflanzenfaser vor, so nimmt die ganze Flüssigkeit beim Schütteln sofort eine tiefviolette Färbung an, wobei sich die Faser auflöst. Ist hingegen die Faser tierischer Abkunft, so wird die Flüssigkeit nur mehr oder minder gelblich- bis rötlichbraun.

Bei Anwendung von Thymol tritt anstatt der Violettfärbung eine schöne zinnober- oder karminrote Farbe auf, die letztere besonders dann, wenn man mit Wasser verdünnt.

Bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Löslichkeit oder Unlöslichkeit der Faserprobe kann man auch entscheiden, ob ein Gewebe nur

aus pflanzlichen oder nur aus tierischen Gespinstfasern oder aus einem Gemenge der beiden oder aus Seide besteht:

Das Gewebe gibt die α-Naphtolprobe nicht oder nur schwach und vorübergehend (letzteres zuweilen bei Seide). Nr. 1.

Das Gewebe gibt die Reaktion prachtvoll. Nr. 2.

1. Das Gewebe löst sich herbei sogleich vollständig auf: Seide.
   - - - - - - nicht auf: Tierische Wolle.
   - - - - - - teilweise: Tierische Wolle und Seide.
2. Das Gewebe löst sich hierbei sogleich auf: Reine Pflanzenfaser oder mit Seide gemengt;
   - - - - - teilweise auf: Pflanzenfaser und Wolle, möglicherweise auch noch Seide.

Es ist für die Reaktion gleichgültig, ob die zu prüfenden Fasern gefärbt sind oder nicht. Die Farbstoffe verdecken weder die Reaktion noch verhindern sie diese.

2. Das Verhalten gegen eine ca. 8 proz. Lösung von Ätznatron oder Ätzkali (entsprechend 6—7° Bé oder einem spez. Gew. von 1,04 bis 1,05) ist ebenfalls eine recht zuverlässige Probe. Beim Kochen in einer solchen Lösung werden die Tierfasern gelöst, die Pflanzenfasern dagegen nicht stark angegriffen.

3. Die Rosanilin-Probe (Bolley-Stahlschmidts Handb. d. techn.-chem. Untersuchungen, 5. Aufl., II, S. 857). Diese dient hauptsächlich zur Unterscheidung von Wolle und Baumwolle. Man stellt sich zunächst eine farblose Rosanilinlösung her, indem man Fuchsin in kochendem Wasser löst und während des Kochens tropfenweise Natronhydrat oder Ammoniak bis zur Entfärbung zusetzt. Die filtrierte Lösung, aus der sich beim Erkalten Kryställchen von Rosanilin absetzen, hält sich in einem verschlossenen Fläschchen beliebig lange. Taucht man in diese Flüssigkeit, am besten in der Wärme und selbst bei Siedehitze, bei Anwendung von Ammoniak einige Sekunden lang ein Gewebe von Wolle und Baumwolle, so bleibt es oft ganz farblos. Spült man die Probe in kaltem Wasser gut aus, so färbt sich die Wolle rot, sobald das Alkali ausgewaschen ist, während die Baumwolle nicht die mindeste Färbung annimmt. (Seide verhält sich wie Wolle; Leinwand und andere vegetabilische Fasern verhalten sich der Baumwolle gleich.)

4. Verhalten gegen kochende Salpetersäure. Vegetabilische Fasern (insbesondere Baumwolle, Flachs und Hanf) bleiben hierbei weiß, während die Wolle und in etwas schwächerem Grade die Seide sich gelb färben.

5. Verhalten gegen ein Nitrierungsgemisch. Man taucht nach Peltier die zu prüfenden Stoffe etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang in ein Gemisch gleicher Volumina konzentrierter Salpetersäure und englischer

Schwefelsäure und wäscht sie dann mit viel Wasser. Hierbei werden Seide (und ebenso Ziegenhaar) ganz gelöst, Wolle gelb oder gelbbraun gefärbt, während weder Farbe noch Strucktur der Pflanzenfasern sich äußerlich ändert. Getrocknet besitzen sie die Leichtentzündlichkeit der Schießwolle.

6. Verhalten beim Verbrennen. Seide und Wolle verbrennen unter Verbreitung eines eigentümlichen Horngeruches und viel langsamer als vegetabilische Fasern. Feuchtes, über die aufsteigenden Dämpfe tierischer Fasern gehaltenes Curcumapapier wird gerötet, während verbrennende Pflanzenfasern brenzlig säuerliche Dämpfe entwickeln, die feuchtes neutrales Lackmuspapier röten. Pflanzenfasern geben hierbei eine Kohle von der Form des Fadens und nach völliger Verbrennung wenig Asche; Tierfasern eine aufgeblähte glänzende schwer verbrennbare Kohle und nach vollständiger Verbrennung relativ viel Asche.

7. B. Manea (Bul. Soc. d. Stiinte du Bucuresti-Romania **1908**, Bd. **17**, S. 256; Chem.-Ztg. **32**, Rep. 686; 1908) beschreibt eine Schnellmethode zur Unterscheidung pflanzlicher und tierischer Fasern unter Anwendung von Ölsäure und Schwefelsäure. Cellulose, Stärke, Pflanzeneiweiß, Nitrocellulose, Kunstseide, Dextrin, Zucker usw. geben bei der Behandlung mit Schwefelsäure unter Zusatz freier oder verseifter Ölsäure und etwas Wasser eine charakteristische Farbenreaktion, die mit Stearinsäure, Palmitinsäure usw. nicht erhalten wird. Zur Ausführung der Untersuchung löst man etwas Baumwolle oder dergl. in konz. Schwefelsäure, gibt etwas Ölsäure oder ein anderes diese Säure enthaltendes Öl (Colzaöl) und Wasser unter Umrühren tropfenweise hinzu, bis eine rötliche Färbung auftritt, die allmählich violett wird. Wird nicht umgerührt, so entsteht ein Farbenring. Da alle Fasern tierischer Herkunft die Reaktion nicht geben, so bietet diese ein bequemes Mittel zur schnellen Unterscheidung künstlicher und natürlicher Seide usw. Sind die zu untersuchenden Gewebe appretiert, so sind sie vorher mit Wasser zu kochen, zu waschen und zu trocknen. Eine Färbung der Gewebe behindert das Auftreten der Reaktion in keiner Weise.

B. Unterscheidung einzelner Fasern voneinander.

1. Wolle von Seide. a) Man behandelt mit konzentrierter Schwefelsäure, wodurch Seide ziemlich rasch gelöst wird, während die Wolle ungelöst bleibt. Diese Trennung kann zu einer quantitativen gemacht werden, indem man nach genügend langer Einwirkung der Schwefelsäure mit Wasser stark verdünnt, durch ein Tuchfilter (dessen Fäden ziemlich große Intervalle haben) filtriert, auswäscht und die getrocknete Wolle wägt. b) Man verwendet nach Lassaigne eine Lösung von Bleioxyd in Ätznatron (Bleizuckerlösung mit so viel Natron versetzt, daß der anfänglich gebildete weiße Niederschlag sich wieder löst). In diese Lösung getauchte Seide- und Pflanzenfasern bleiben ungefärbt, während Wolle (und Haare) sich braun färben. c) Man wendet die Lösung von

Kupferoxyd-Ammoniak an, die Seide löst, Wolle aber ganz unverändert läßt. d) Man löst in Kalilauge und setzt zur Lösung Nitroprussidnatrium, wobei eine violette Färbung entsteht, falls Wolle zugegen war.

2. Baumwolle von Leinenfaser[1]). a) Man wendet die sogenannte Kindtsche Probe an. Weiße Stoffe sollen so vollkommen als möglich von allem Appret befreit werden, was durch Kochen mit destilliertem Wasser und Ausreiben geschieht. Die wiedergetrockneten Stücke werden, je nach der Stärke des Gewebes, 1—2 Minuten lang in englische Schwefelsäure getaucht, mit Wasser abgespült und zwischen den Fingern etwas gerieben, dann in eine verdünnte Lösung von Salmiakgeist gelegt (zur vollständigen Entfernung etwa noch anhaftender Schwefelsäure) und getrocknet. Die Baumwollfäden werden durch die Säure gallertartig gelöst und durch das Abspülen und Reiben entfernt. Die Leinenfäden zeigen sich unverändert oder nur wenig angegriffen. — Bei diesem Versuche ist auf möglichst vollständiges Entfernen der Appretur großes Gewicht zu legen, da ohne diese Vorsicht die Probe nicht gelingt, auch hängt das Resultat sehr von der Dauer des Eintauchens in die Säure ab. b) Die Baumöl-Probe von Frankenheim und Leykauf. Das gebleichte und vom Appret befreite Zeugstück wird in Baumöl getaucht und das überschüssige Öl durch sanftes Pressen zwischen Fließpapier entfernt. Hierbei nehmen die Leinenfasern ein durchschimmerndes, geöltem Papier ähnliches Ansehen an, während die Baumwollfaser unverändert bleibt; das Gewebe erscheint gestreift. Wird dieses auf eine dunkle Unterlage gelegt, so erscheint die Leinenfaser dunkel und die Baumwollfaser hell. c) Die Rosolsäure-Probe (Elsner, „Die Praxis des Nahrungsmittel-Chemikers", 3. Aufl., S. 267). Leinen, mit alkoholischer Rosolsäurelösung und hierauf mit konzentrierter Sodalauge behandelt, wird rosa gefärbt, während Baumwolle auf diese Weise nicht echt zu färben ist. d) H. Behrens' Methylenblau-Probe. Das Gewebe wird in warmer Methylenblaulösung gefärbt und dann in viel Wasser gespült. Durch fortgesetztes Waschen wird sämtlicher Farbstoff von der Baumwolle entfernt, während die Leinenfaser noch deutlich gefärbt erscheint. In einem früheren Stadium zeigt die Baumwolle ein von der Farbe der Flachsfaser verschiedenes Grünblau, was besonders bei Lampenlicht wahrnehmbar ist.

Alois Herzog (Zeitschr. f. Farb.- u. Text.-Chemie 1905, 11) beschreibt folgende Methode, die sich ganz besonders zur Erkennung von Halbleinen eignen soll:

Von dem zu untersuchenden Gewebe wird ein quadratisches Stückchen (ca. 4 qcm), dessen Randfäden entfernt sind, während einiger Minuten in eine lauwarme alkoholische Lösung von Cyanin eingelegt. Nach erfolgter Aufnahme des Farbstoffes wird in Wasser gespült und

---

[1]) S. auch: „Die Unterscheidung von Baumwolle und Leinen" von Dr. Al. Herzog. Sorau, Verlag für Textilindustrie, **1904**; 2. Aufl. Berlin **1908**; Zeitschr. f. Farben-Ind. **7**, 183, 204, 206; Chem. Zentralbl. **1908**, II, 546).

sodann mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Diese bewirkt vollständige Entfärbung der Baumwolle, während die Flachsfaser zu der gleichen Zeit noch eine deutliche Blaufärbung aufweist. Diese Färbung ist auf die an den Flachsfasern sitzenden Epidermisreste des Leinenstengels, die den Cyaninfarbstoff begierig festhalten, zurückzuführen. Wird die mit Schwefelsäure behandelte Faser vollständig ausgewaschen und in Ammoniak eingelegt, so erscheint die Flachsfärbung wesentlich verstärkt.

3. T. F. Hanauseck beschreibt eine neue Methode zur Unterscheidung der Flachs- und Hanffaser. (Zeitschr. f. Farben-Ind. 7. 105; Chem. Zentralbl. **1908.** I, 1744). Legt man einige Flachs- und Hanffasern in ein durch Mischen von Kaliumbichromat und überschüssiger Schwefelsäure bereitetes Chromsäuregemisch, so beginnt nach einigen Sekunden das Objekt zu quellen; die vorher gelbe Flüssigkeit wird in der Umgebung der Fasern allmählich grün, und die sich darbietenden Auflösungserscheinungen der Flachs- und Hanffaser sind insbesondere in bezug auf die Innenhaut derart verschieden, daß es leicht ist, durch Beobachtung des Zersetzungsvorganges eine scharfe Unterscheidung zwischen den beiden Faserarten zu treffen.

4. Jutefaser von Leinen- und Hanffaser. In der analytischen Praxis wird zuweilen die Frage zu entscheiden sein, ob die Fasern eines Gewebes aus reinem Hanf bzw. Flachs bestehen, oder ob sie eine Beimischung von Jute enthalten. Die Entdeckung der Jutefaser mit Hilfe ihrer bekannten anatomischen Merkmale (insbesondere der ungleichen Verdickung der einzelnen Bastfasern) ist zwar nicht schwierig, erfordert aber Übung und gespannte Aufmerksamkeit. Dagegen bietet nach W. Lenz (Zeitschr. f. anal. Chemie 29, 133; 1890) das verschiedene Verhalten der in Rede stehenden Fasern zum polarisierten Lichte leichter wahrnehmbare Unterschiede. Die Fäden des zu untersuchenden Gewebes werden nach dem F. Schultzeschen Macerationsverfahren mit offizineller Salpetersäure unter Zugabe einer Spur von Kaliumchlorat erwärmt. Hierauf wäscht man mit Wasser, erwärmt mit kalihaltigem Wasser zur Übersättigung der in den Fasern zurückgebliebenen Säure, gießt die alkalische Lösung ab und schüttelt die rückständigen Fasern kräftig mit reinem Wasser. Die Fasern zerteilen sich nunmehr ganz gleichmäßig in dem Wasser und werden so verteilt auf einen Objektträger gebracht. Man läßt die auf dem Objektträger gleichmäßig verteilte Flüssigkeit bei wagerechter Stellung des ersteren verdunsten, fügt einen Tropfen Glycerin hinzu, legt ein Deckglas auf und untersucht, nachdem das Glycerin die Faser vollständig durchdrungen hat. Die so vorbereitete Faser zeigt nun nicht allein die kennzeichnenden Verdickungsverhältnisse der Wandungen sehr schön, sondern eignet sich besonders zur Prüfung im polarisierten Lichte.

Stellt man die Fasern bei gekreuzten Nicols (dunklem Sehfelde) unter dem Mikroskop (Seibert, Objektiv 3, ungefähre Vergrößerung 200) scharf ein, so bemerkt man, daß bei Flachs sowohl wie bei Hanf fast jede Faser ein überaus prächtiges Farbenspiel zeigt. Die Jutefasern

dagegen erscheinen mehr einfarbig bläulich oder gelblich, nur wenige Fasern zeigen den Leinenfasern ähnliche, wenn auch weit weniger prächtige Farben. Wesentlich ist jedoch, daß die einzelnen Fasern wirklich völlig getrennt voneinander sind. Liegen diese über- oder nebeneinander, so entstehen an den Berührungsstellen natürlich auch bei Jute lebhaftere Färbungen. Die zur Zellwand der Bastzellen mehr oder minder senkrecht stehenden Bruchlinien sowie die diesen Bruchlinien bisweilen nicht unähnlichen Reste von anhaftendem Parenchymgewebe treten bei der Untersuchung der Fasern im polarisierten Lichte (insbesondere mit Seiberts System Nr. 5, Vergrößerung etwa 600) weit deutlicher hervor als bei der gewöhnlichen Beleuchtung und bieten dem Kundigen weitere Unterscheidungsmerkmale.

Die Prüfung mit dem Polarisationsmikroskop ist nach Hartwich nicht immer zufriedenstellend, weil die Polarisationsfarben je nach der Lage der Faser verschieden sein können. Dagegen erkennt man Jute am leichtesten neben Leinen und Hanf daran, daß sie sich mit Phloroglucin und Salzsäure schön rot färbt, Leinen gar nicht, Hanf höchstens spurenweise.

5. Baumwolle und Kapok. Um eine Verfälschung von Kapok mit Baumwolle nachzuweisen, kann man einerseits das Material der mikroskopischen Untersuchung unterziehen, andererseits dessen Verhalten gegenüber gewissen chemischen Reagenzien prüfen. Mit Schultzes Chlorzinkjodlösung gibt Baumwolle eine rotblaue, Kapok lediglich eine gelbe Färbung. Legt man das zu untersuchende Material eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur in eine verdünnte alkoholische Fuchsinlösung (0,01 Tl. Fuchsin, 30 Tl. Alkohol, 30 Tl. Wasser) und spült mit Wasser, bis letzteres farblos abläuft, so zeigt Kapok eine lebhaft rote Färbung, wogegen Baumwolle weiß geblieben ist.

Zwecks quantitativer Bestimmung ermittelt man nach dem Verfahren von Tollens durch Destillation mit verdünnter Salzsäure und Ausfällen des überdestillierten Furfurols mit Hilfe von Phloroglucin den Pentosangehalt des zu prüfenden Materials. Da Kapok 23—25 %, Baumwolle aber höchstens 3 % Pentosan enthält, so kann man aus dem gefundenen Pentosangehalt leicht berechnen, wieviel Baumwolle dem Kapok beigemischt war. (M. Greshoff, Pharmac. Weekblad **45**, 867; Chem. Zentralbl. **1908**, II, 642.)

Pinchon empfiehlt folgenden Gang der Untersuchung eines Gemisches von Fasern (S. 1000):

C. Quantitative Bestimmung einzelner Fasern in Gemischen.

1. Quantitative Trennung von Baumwolle und Wolle. Nach der Anleitung des deutschen Bundesrates vom 6. Febr. **1896** wird zur Bestimmung des Baumwollgehaltes in der Wolle folgendermaßen verfahren (Fischer, Jahresb. **1898**, 1103). In einem 1 Liter fassenden Becherglase übergießt man 5 g Garn mit 200 ccm 10 proz.

Untersuchungs-Tabelle für alle Textilfasern.

<table>
<tr><td colspan="10">Auf das Fasergemisch läßt man 10 proz. Kali- oder Natronlauge einwirken:</td></tr>
<tr><td colspan="3">ein Teil löst sich</td><td colspan="4">ein Teil bleibt ungelöst</td><td colspan="3">alles löst sich</td></tr>
<tr><td colspan="10">Man läßt Chlorzinklösung einwirken:</td></tr>
<tr><td>löst alles auf</td><td>löst teilweise</td><td>löst nichts</td><td colspan="4">löst nichts</td><td colspan="2">löst teilweise auf</td><td>löst nicht</td></tr>
<tr><td rowspan="7">Die alkal. Lösung wird auf Zusatz v. essigsaurem Blei nicht schwz.: Seide.</td><td rowspan="7">Der lösliche Teil wird durch essigsaures Blei nicht schwz., der unlösliche schwzt. sich: Seide und Wolle</td><td rowspan="7">Die Masse schwzt. sich durch essigsaures Blei: Wolle</td><td colspan="4">Chlorwasser, wie auch Ammoniak färben die Faser:</td><td colspan="2">Ein Teil wird sich durch essigsaures Blei:</td><td rowspan="7">Salpetersäure färbt teilweise gelb, der übrige Teil bleibt weiß: Gemenge von Flachs und Baumwolle.</td></tr>
<tr><td>rotbraun</td><td colspan="3">nicht</td><td>schwärzen</td><td>nicht schwärzen</td></tr>
<tr><td rowspan="5">Die Faser wird durch rauch. Salpetersäure rot: Neuseel.-Flachs.</td><td colspan="3">Alkoholische Fuchsinlösung färbt die Faser</td><td rowspan="5">Kalilauge löst die im Chlorzink unlöslich gebliebenen Fasern teilweise. Die bleibenden Fasern lösen sich in Kupferoxydammoniak: Gemenge von Wolle, Seide, Baumwolle.</td><td rowspan="5">Pikrinsäure färbt teilweise gelb; der übrige Teil bleibt weiß: Seide und Baumwolle.</td></tr>
<tr><td colspan="2">dauernd</td><td>Färbung auswaschbar</td></tr>
<tr><td colspan="2">Kalilauge färbt gelb</td><td rowspan="3">Kalilauge färbt nicht gelb: Baumwolle.</td></tr>
<tr><td colspan="2">Jod u. Schwefelsäure färben</td></tr>
<tr><td>gelb: Hanf.</td><td>blau: Flachs.</td></tr>
</table>

Natronhydratlösung, bringt sodann die Flüssigkeit über einer kleinen Flamme langsam (in ca. 20 Minuten) zum Sieden und erhält diese während weiterer 15 Minuten in gelindem Sieden. In dieser Zeit wird die Wolle vollständig aufgelöst. Bei appretierten Wollengarnen hat der Behandlung mit Natronhydrat eine solche mit 3 proz. Salzsäure voranzugehen; hierauf ist die zu untersuchende Probe so lange mit heißem Wasser auszuwaschen, bis empfindliches Lackmuspapier nicht mehr gerötet wird. Nach der Auflösung der Wolle filtriert man die Flüssigkeit, trocknet bei gelinder Wärme und läßt die hygroskopische Masse vor dem Verwiegen noch einige Zeit an der Luft stehen. [Nach Hunger (Zeitschr. f. öffentl. Gesundheitspflege 1898, 160) wird Baumwolle von 10 proz. Natronlauge angegriffen, indem sich 4 % Baumwolle auflösen. Sie wird ferner von 3 proz. Salzsäure angegriffen; darin lösen sich ebenfalls ca. 4 %. Appreturfreie Mischgarne lassen sich nach der Reichsmethode richtig untersuchen, nur muß man dem Gewicht der extrahierten Baumwolle 4 % zuschlagen. Appretierte Mischgarne lassen sich nach dieser Methode nicht genau untersuchen.]

Zur Bestimmung von Baumwolle in der Wolle wird nach L. Losseau (Bull. Assoc. 10, 309; Jahresbericht von Fischer 1898, S. 1107) eine Probe von 10—20 g nach dem Trocknen bei 110° zehn Minuten lang mit einer verdünnten 1- oder 2 proz. Natronlauge gekocht.

Die Wolle wird hierbei gelöst, während die Baumwolle intakt bleibt. Nach dem Waschen und Trocknen bei 110° entspricht das Gewicht des Rückstandes dem der vorhandenen Baumwolle.

Bedeutend bessere Resultate als das oben erwähnte deutsche Verfahren liefert nach Ruszkowski und E. Schmidt (Chem. Ztg. **33**, 949; 1909) das Verfahren von Kapf (M. Textil **1898**, 153; Jahresber. von Fischer **1898**, 1104; Textil-Ztg. **1900**, 462), das in der öffentlichen Konditionieranstalt zu Aachen eingeführt ist. Nach dieser Methode wird die zu untersuchende Substanz in Äther, CS_2 oder anderen fettlösenden Mitteln von Öl und Fett gereinigt, in einer 2 proz. Salzsäure etwa 15 Minuten von etwa vorhandenen Appreturmitteln befreit, mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 110° C getrocknet. Nach Feststellung des Trockengewichtes wird die Substanz in einer 2 proz. Natronlauge 15 Minuten gekocht, wobei das verdampfende Wasser durch Zugabe von Wasser ersetzt wird. Die zurückbleibende Baumwolle wird mit Wasser, dann mit ganz schwacher Salzsäure und hierauf mit destilliertem Wasser vollständig ausgewaschen. Nun wird das Trockengewicht der Baumwolle nochmals festgestellt und auf Grund desselben der Gehalt an Wolle und Baumwolle berechnet, wobei zwei Konstanten zugrunde gelegt werden müssen, die durch viele Versuche ermittelt wurden. Baumwolle verliert beim Kochen in Natronlauge durchschnittlich 3.5 %, gewaschene Wolle beim Auslaugen in Wasser etwa 1 %. Allerdings ist zu bemerken, daß durch bloße mechanische Wirkungen, wie Stauben beim Trocknen usw., bei diesem Verfahren sehr leicht Verluste eintreten. (S. auch: A. Pinagel, Chem.-Ztg. **31**, Rep. 339, 449; 1909 Heinisch, Brünner Monatsschrift f. Textil-Ind. **1908**, Bd. 15, 330; Chem.-Ztg. **32**, Rep. 619; 1908.)

Ein praktisches Verfahren gründen B. Ruszkowski und E. Schmidt (Chem.-Ztg. **33**, 949; 1909) auf den Stickstoffgehalt der Wolle[1]). Aus der Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl in einer ganzen Reihe von verschiedenen Sorten Wolle ergab sich ein Mittel von 14,002 % N. Die zu untersuchende Probe wird zuerst in bekannter Weise von Fett befreit und darauf der Stickstoffbestimmung unterworfen. Die Berechnung geschieht nach folgendem Beispiel: In 0,4853 g Substanz wurden nach der Kjeldahlschen Methode 8,88 % N gefunden. Da die Wolle 14 % N enthält, so ergibt sich folgende Rechnung:

$$14 : 100 = 8{,}88 : x$$

$$x = \frac{100 \times 8{,}88}{14} = 63{,}43\ \%\ \text{Wolle}.$$

Bei appretierten Geweben ist die Entfernung der Appretur mit Salzsäure nicht notwendig; es genügt, die zu untersuchenden Proben nur

[1]) Nach Schindler (Chem.-Ztg. **32**, 314; 1908) enthält auch die Baumwolle Stickstoff, und zwar durchschnittlich 0,25 %. Der Stickstoffgehalt wird aber bei der Verarbeitung der Baumwolle sehr stark reduziert, so daß er bei der vorgeschlagenen Methode ohne Einfluß ist.

von Fett zu befreien. — A. Pinagel (Elsäss. Textilblatt 1910, 90; Chem. Ztg. 34, Rep. 455; 1910) hält diese Methode für unbrauchbar, weil die Kjeldahl-Methode nur die Bestimmung von hierfür viel zu kleinen Mengen zuläßt, die kein wirkliches Durchschnittsmuster repräsentieren können. Die Methode des Auflösens der Wolle in Natronlauge entspricht dem Zweck am besten. Die vorausgehende Entschlichtung des Materials wird vorteilhaft mittels Diastafor bewirkt. Zur Untersuchung sollte ein Durchschnittsmuster von ca. 100 g gelangen. Dafür ist allerdings ein Konditionierofen nötig. Dieser ist aber überhaupt in einem Laboratorium, das textilchemische Gutachten liefert, unentbehrlich.

2. Quantitative Trennung von Seide, Wolle und Baumwolle. Hierfür gab Rémont (aus Journ. Pharm. Chim. durch Chem.-Ztg. 5, 972; 1881) ein Verfahren an, das überhaupt zur quantitativen Bestimmung der vier wichtigsten Gespinstfasern dienen kann, jedoch für stark beschwerte, schwarzseidene Stoffe sich nicht verwenden läßt. — Man nimmt 4 Proben zu je 2 g und untersucht davon zunächst drei Teile, den vierten legt man zurück.

Bestimmung der Appretur und Farbe. Man taucht die Proben in ungefähr 200 ccm einer 3 proz. Salzsäure und kocht 15 Min. Wenn die Flüssigkeit dann sehr gefärbt ist, dekantiert man und kocht nochmals 15 Minuten mit verdünnter Salzsäure, dann wäscht man mit Wasser aus und trocknet, indem man zur Beschleunigung in Wasser ausdrückt. Die Baumwolle entfärbt sich schnell, weniger leicht Wolle, sehr unvollständig Seide. Helle Anilinfarben kann man bei Seide vernachlässigen, da das Gewicht geringfügig ist, anders bei dunklen, besonders schwarzen Farben. Anilinschwarz wird für Seide weniger verwendet, dagegen Eisenschwarz (Schwerschwarz — Eisennitratsulfat), womit die Faser bis zu zwei Drittel ihres Gewichtes versetzt werden kann. Dieses Eisenschwarz kann noch vollständig entfernt werden, wenn es nicht ein Viertel vom Gewichte des Fadens übersteigt, aber darüber hinaus ist die Entfärbung nur eine partielle, wovon man sich durch Verbrennung einer ausgewaschenen Probe überzeugen kann.

Trennung der Seide. Einer der ausgekochten Teile wird beiseite gestellt und die beiden anderen in eine kochende Lösung basischen Zinkchlorids vom spez. Gew. 1,600 getaucht. Man stellt dieses Reagens dar, indem man ein Gemenge von 1000 Teilen geschmolzenem Zinkchlorid, 850 Teilen destilliertem Wasser und 40 Teilen Zinkoxyd bis zur Lösung erhitzt. Die beiden Gewebeproben werden ausgewaschen, bis Schwefelammonium im Waschwasser keinen Niederschlag mehr gibt. Man beschleunigt dies, indem man das Gewebe in einem Stückchen Leinwand ausdrückt.

Trennung der Wolle. Einer der beiden von Seide befreiten Teile wird beiseite gesetzt, der andere in 60—80 ccm Natronlauge (1,5 %) getaucht: man bringt nun zum schwachen Kochen und unterhält dieses 15 Minuten, wäscht aus wie vordem unter achtsamer Vermeidung von Substanzverlusten.

Trocknen und Wägen. Die vier Proben werden eine Stunde bei 100° getrocknet, bis zum nächsten Tage der Zimmerluft ausgesetzt und gewogen. Der bisher keiner weiteren Behandlung ausgesetzte Teil soll nun 2 g wiegen, die Differenz zwischen diesem und dem nur mit Säure behandelten Stücke gibt die Appretur und Farbe. Wird vom Gewichte dieses zweiten Stückes dasjenige des mit Zinkchlorid behandelten dritten abgezogen, so ergibt sich die Seidenmenge; das vierte besteht aus Pflanzenfaser, wozu indes noch 5 % hinzuzurechnen sind, die beim Kochen der Faser mit der Natronlauge zerstört wurden.

Nun werden die Einzelgewichte durch Multiplikation mit 50 auf Prozente berechnet, und die Differenz ihrer Summe mit der Gesamtmenge 100 ergibt die Wolle.

D. Untersuchung von beschwerter Seide.

Seit das sogen. Zinn-Phosphat-Silikat-Verfahren in großem Maßstabe praktiziert wird, hat die Untersuchung nach Art und Menge der Beschwerung eine erhöhte Bedeutung erlangt. Als Beschwerungsmittel fallen in Betracht (vgl. O. Steiger und H. Grünberg, Qualitativer und quantitativer Nachweis der Seidenchargen. Zürich 1897):

Für Couleur: Zinn, Phosphorsäure, Kieselsäure, Tonerde, Zink, Blei, Antimon, Gerbsäure, Leim, Wolframsäure, Zucker, Stärke, Dextrin, Glykose, Glycerin, Gummi, Öl und Wasser. (Öl, Dextrin, Glycerin usw. sind nicht eigentliche Beschwerungsmittel; sie dienen i. d. R. zur Beeinflussung des Griffes usw.)

Für Schwarz: Zinn, Phosphorsäure, Kieselsäure, Eisenoxyd, Chromoxyd, Ferrocyanwasserstoffsäure, Blei, Tonerde, Zink, Wolframsäure, Zucker, Glykose, Glycerin, Öl, Gummi, Gerbstoffe, Wasser usw.

Qualitative Prüfung. Zur qualitativen Untersuchung beschreiben Steiger und Grünberg in der oben zitierten Broschüre einen ausführlichen Arbeitsgang[1]).

Öle und Fettsäuren. Die Fettsäuren stammen in der Regel von zersetzter Seife oder zersetztem Öl; sie können aber auch aus der Appretur herrühren; unverseiftes Öl kommt meist von der Avivage. Zu deren Ermittlung wird mit Äther oder Petroleumäther extrahiert; nach dem Verdampfen des Lösungsmittels verbleiben sie im Rückstand. Die Methode eignet sich auch zur quantitativen Bestimmung.

Zucker, Dextrin, Glycerin, Gummi, ev. auch Blei, Leim und Stärke werden von kaltem Wasser abgezogen und in dem Auszug durch die üblichen Reaktionen nachgewiesen. (Zucker nach erfolgter Inversion mit Fehlingscher Lösung; Dextrin und Stärke mit Jodlösung; Glycerin durch die Akroleinreaktion, Blei mit Schwefelwasserstoff usw.)

Leim und Gerbsäure, sofern sie nicht an Eisen, Zinn, Berlinerblau usw. gebunden sind, ebenso Blei und Wolframsäure, werden

[1]) S. auch: „Koloristische und textilchemische Untersuchungen" von Dr. Paul Heermann. Berlin, Julius Springer, 1903. (S. 200 u. ff.)

durch Wasser von 50—60° C abgelöst. Eisenchlorid erzeugt in einer Gerbstofflösung eine dunkelgrüne Färbung bzw. einen dunkelgrünen Niederschlag. Leim in reiner Lösung wird von einer verdünnten Gerbsäurelösung gefällt. Sind jedoch Farbstoffe oder andere Substanzen vorhanden, die durch Tannin gefällt werden, so ist die Reaktion nicht beweisend; es müßte vor deren Ausführung der Farbstoff entfernt werden.

Nach Steiger und Grünberg schließt die Anwesenheit von Gerbsäure Wolframsäure und Blei, nicht aber Leim aus.

Vollständiger entfernt werden Gerbstoff, Leim, Ferrocyanwasserstoff sowie kleine Mengen von Antimon, Zinn und Wolframsäure durch Behandlung mit einer 2 proz. Sodalösung bei 30—40° C. Durch Ansäuern und Zusatz eines Eisenoxydsalzes wird wieder Berlinerblau gefällt.

Verdünnte Salzsäure (5 proz.) löst bei 50—60° C Zinn, Tonerde, Eisen (das nicht als Berlinerblau fixiert ist), Gerbsäure und Phosphorsäure teilweise ab. In der Lösung können Eisenoxydulsalze mit rotem, Eisenoxydsalze mit gelbem Blutlaugensalz nachgewiesen werden.

Die so behandelte Seide kann noch Katechu (braun gefärbt), Zinn, Tonerde, Phosphorsäure und Kieselsäure enthalten. Die vier letzten Bestandteile werden in der Asche einer verbrannten Probe nachgewiesen.

Zum Nachweis von Zinn wird nach Persoz (Monit. scient. 1887, 597) die Faser verascht und die Asche vor dem Lötrohr untersucht. Oder man erhitzt die Seide in einem Reagenzglase einige Augenblicke mit der gerade zur völligen Auflösung genügenden Menge konz. Salzsäure, verdünnt mit Wasser, filtriert, wenn die Flüssigkeit merklich getrübt ist, und leitet Schwefelwasserstoff ein.

Gianoli und Zappa (Chem.-Ztg. 24, 620; 1900) benutzen zum Zersetzen des Berlinerblaus Quecksilberoxyd und zum Abziehen von anderen Bestandteilen Kaliumbioxalatlösung (5 proz., bei 50—60° C), Sodalösung (2 proz., bei 60° C), sodann abwechslungsweise Bäder von 3 proz. Natriumsulfid- und 2 proz. Salzsäurelösung. (S. auch Heermann, Färber-Ztg. **1909**, 75.)

Quantitative Untersuchung[1]). Zur quantitativen Schätzung der Beschwerung setzt Persoz die Seide einige Augenblicke der Einwirkung von konz. Salzsäure, die mit dem 2—3 fachen Volumen Wasser verdünnt ist, und dann der Luft aus und trocknet bei 120°, worauf sich die Seide leicht zu einem sehr feinen Pulver verteilen

[1]) S. auch: R. Gnehm und W. Dürsteler: „Beitrag zur Untersuchung beschwerter Seide" (Färber-Ztg. **1906**, 233, 249, 269, 286, 299). W. Dürsteler: „Beitrag zur Untersuchung beschwerter Seide." (Inaug.-Dissertation. Zürich **1905**). Ristenpart: „Kritische Studien zur Analyse der Seidenerschwerung". Färber-Ztg. **1907**, 273, 294; **1908**, 34, 53. Sisley, Rev. gén. mat. color. XI [1907], 97. G. Gianoli, Rev. gén. mat. color. **1907**, 300. G. Gianoli und G. Colombo: „Bemerkungen zur Analyse der beschwerten Seiden". Chem.-Ztg. **31**, 241; 1907, Chem. Zentralbl. **1907**, I, 1602.

läßt, in dem man den Stickstoff bestimmt. Reine Seidenfaser enthält rund 17,5 % Stickstoff[1]).

Nach E. Königs bestimmt man zunächst den Wassergehalt der Seide, hierauf durch Extrahieren mit Äther den Fettgehalt und entfernt durch Kochen mit Wasser den gummiartigen Überzug der Seide. Aus dem Rückstand löst man durch Alkali das Berlinerblau, fällt es durch Säuren wieder aus, filtriert und glüht den Rückstand unter wiederholtem Zusatz von Salpetersäure. 1 Teil des erhaltenen Eisenoxyds entspricht 1,5 Teilen Berlinerblau. Nun wird etwa vorhandenes Zinnoxyd bestimmt und als katechugerbsaures Salz in Rechnung gebracht.

1 Teil Zinnoxyd entspricht 3,33 Teilen katechugerbsaurem Zinnoxyd. Endlich wird das Gesamt-Eisenoxyd bestimmt. Zieht man hiervon das in Form von Berlinerblau bereits gefundene und das in der Seide (0,4 %, für Rohseide 0,7 %) vorhandene Eisenoxyd ab, so verbleibt die Menge Eisenoxyd, die in Form von Salz der Katechu-, event. Kastanienextrakt-Gerbsäure vorhanden ist. 1 Teil Eisenoxyd entspricht 7,2 Teilen gerbsaurem Eisenoxyd. Sind Eisenoxydul-Verbindungen der letzteren Art vorhanden, so ist das Verhältnis wie 1 : 5,1 (statt 1 : 7,2).

Moyret schlägt folgenden Untersuchungsgang vor:

1. Wasserbestimmung. 10 g Seide werden bei 120—130° bis zu konstantem Gewicht getrocknet. Ist der Wassergehalt höher als 15 %, so ist anzunehmen, daß die Seide mit wasseranziehenden Mitteln beschwert wurde.

2. Wasserlösliche Beschwerung. Die getrocknete Seide wird in destilliertem Wasser gekocht, gewaschen, getrocknet und gewogen. In Lösung gehen Glycerin, Zucker, Magnesiumsulfat usw.

3. Benzin- oder Ätherauszug. Die gewaschene und getrocknete Seide wird mit Äther oder Benzin erschöpfend ausgezogen und gewogen. Der Auszug wird eingedampft und gibt bei der Untersuchung Aufschluß über die Ursache des Ranzigwerdens der Seide durch Verwendung schlechter Öle und Seifen.

4. Einwirkung von Salzsäure. Die Probe wird eine Viertelstunde lang bei 30—40° C mit verdünnter Salzsäure (1 : 2) behandelt. Eisengerbstoffbeschwerung gibt sich zu erkennen durch rötlichgelbe Farbe der Seide und dunkelschmutzigbraune Farbe der Lösung, die durch Kalkzusatz nicht violett wird. Ist die Farbe der Lösung rötlich, und wird sie auf Zusatz von Kalkwasser violett, so liegt ein Blauholzschwarz vor. Wird die Faser dunkelgrün, die Lösung gelb, und erzeugt Kalkwasser keinen Farbenumschlag, so ist auf die Anwesenheit von Berlinerblau zu schließen. Ist die Faser grün, die Lösung rosa, und wird letztere mit Kalkwasser violett, so liegt ein Blauholzschwarz vor, das auf einen Grund von Berlinerblau aufgefärbt ist.

In den Lösungen sind die vorhandenen Metallbeizen (Eisen-, Chrom-, Tonerde-Verbindungen) nachzuweisen.

---

[1]) Steiger und Grünberg nehmen den Stickstoffgehalt auf Grund zahlreicher Analysen zu 18,33 % an. 1 Teil Stickstoff zeigt 5,455 Teile Fibroin an.

5. Einwirkung von Alkalien. Nachdem die Faser mit den bereits erwähnten Reagenzien behandelt worden ist, kocht man mit einer Natronlösung. Die Gerbstoffe gehen in Lösung und können durch Eisensalze nachgewiesen werden.

Aschenbestimmung. Eine abgewogene Menge des Fasermaterials wird in einem Porzellantiegel verascht und geglüht. Verbleibt mehr als 1 % Rückstand, so ist die Faser beschwert. Die Asche ist dann weiter zu untersuchen.

Ermittlung des Farbstoffes kann oft schon beim Behandeln der Faser mit Salzsäure geschehen.

Ein einfaches Verfahren, das gar keiner chemischen, sondern nur physikalischer Hilfsmittel bedarf, wendet E. Ristenpart (Färber-Ztg. **1907**, 297) da an, wo die Kleinheit des zu untersuchenden Musters die Benutzung einer anderen Methode ausschließt. Obschon es keinen Anspruch auf große Genauigkeit machen kann, wird es doch etwa da Dienste leisten, wo eine schätzungsweise Ermittlung der Chargenhöhe genügt. Es beruht auf der Tatsache, daß die Erschwerung des Kokonfadens in der Hauptsache mit einer Vergrößerung des Querschnittes, in ganz geringem Maße mit einer Verkürzung verbunden ist. Diese Verkürzung beträgt im Maximum 5 % und kann für den vorliegenden Zweck vernachlässigt werden. Da demnach der erschwerte Faden als gleich lang angesehen werden kann wie der unerschwerte Rohseidenfaden, so genügt es, von beiden das Gewicht der Längeneinheit zu ermitteln, um aus dem Verhältnis dieser beiden Gewichtszahlen direkt die Höhe der Erschwerung abzuleiten. Das Gewicht eines Meters erschwerten Kokonfadens wird ermittelt in der Weise, daß man 10 m des zu untersuchenden Seidenfadens genau abmißt, auf einer Wage mit 1 mg Genauigkeit abwiegt und die gefundene Gewichtszahl durch erstens 10, zweitens die Zahl der mit einem Taschenmikroskop gezählten Kokonfasern teilt. (Man zählt wenigstens 10 Fäden und nimmt den Durchschnitt.)

Die Metergewichte in Milligramm für die rohe Kokonfaser verschiedener Seidensorten, die in der Erschwerungspraxis eine Rolle spielen, betragen im Durchschnitt:

Mail Organzin:	0,160	Kanton Organzin:	0,102
Mail Tram:	0,151	Kanton Tram:	0,088
Jap. Organzin:	0,151	China Organzin:	0,111
Jap. Tram:	0,147		

Wo über den Charakter der Rohseide keine Klarheit herrscht, kann die Methode nicht angewendet werden.

Die Stickstoffmethode, obschon etwas umständlich und zeitraubend, empfiehlt sich vor allen anderen durch ihre allgemeine Anwendungsfähigkeit. Sie beruht auf der Ermittlung des Fibroingehaltes durch Bestimmung des Stickstoffs.

Der Vorschlag, die Höhe der Beschwerung mit Hilfe einer Stickstoffbestimmung im Fibroin festzustellen, rührt von Sainte Claire-

Deville her (Essai sur le Conditionnement, 1878, 487). Moyret (Le Textile de Lyon v. 25. Okt. 1880, 93) und Persoz (s. oben; „Quelque notes sur l'essai des soies au point de vue chimique". Monit. scient. 1887, 597) arbeiteten Verfahren für die praktische Durchführung aus. Das Verdienst, die Methode vervollkommnet und den Interessenten zugänglich gemacht zu haben, gebührt Steiger und Grünberg. Sie bestimmen den Stickstoffgehalt, berechnen daraus das Fibroin und aus letzterem das Rohseidengewicht. Da in der Seide noch Seidenleim und andere stickstoffhaltige Substanzen, z. B. Ammonphosphat, Berlinerblau, Leim, stickstoffhaltige Farbstoffe, vorhanden sein können, so empfehlen sie, zur Entfernung solcher die zu untersuchende Probe einer Vorbehandlung zu unterziehen. Sie verfahren folgendermaßen[1]).

a) Quantitative Chargenbestimmung für Couleuren. 1—2 g der zu prüfenden Seidenprobe behandelt man 2 Stunden mit kochender Seifenlösung (25—30 g im Liter).

Dabei werden entfernt: die Farbstoffe, das Sericin (bei Souple und Ecru). Darauf wird die Probe mit kochender Sodalösung ($1\frac{1}{2}^0$ Bé stark) behandelt unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, so daß das Bad immer auf gleicher Konzentration bleibt (dadurch werden die Ammonsalze der Charge entfernt).

Die Seide wird jetzt komplett ausgewaschen, getrocknet und für die Stickstoffbestimmung verwendet. Diese wird nach der für diese Zwecke modifizierten Kjeldahlschen Methode ausgeführt. (Der Aufschließungsprozeß wird wesentlich erleichtert, wenn vorher der größte Teil der Charge durch Behandlung mit Flußsäure- und Sodalösung abgezogen worden ist. [S. Zell, Z. f. Farben- und Textil-Chemie **1903**, 239; Dürsteler, Diss. **1905**, 69.])

Das reine Fibroin (soll ca. 0,5—0,8 g betragen) wird in einem Rundkölbchen von ca. 200 ccm Inhalt mit 30—40 ccm konz. Schwefelsäure übergossen, etwas entwässerter Kupfervitriol zugegeben und 4 bis 6 Stunden erhitzt[2]). Die Aufschließung ist beendigt, wenn sich die Flüssigkeit grün färbt; das Kölbchen wird von der Flamme entfernt, krystallisiertes Permanganat zugegeben, bis die Flüssigkeit stark grün erscheint. Nach dem Erkalten verdünnt man vorsichtig mit Wasser, läßt wieder erkalten, gießt den Inhalt in ein kupfernes Destillationsgefäß, spült mit Wasser nach, übersättigt mit konzentrierter Natronlauge, destilliert das Ammoniak in vorgelegte Säure über und titriert die überschüssige Säure zurück.

1 Teil Stickstoff zeigt 5,455 Teile Fibroin an (bei Annahme von 18,33 % Stickstoff im Fibroin).

---

[1]) Ausführliches in deren Broschüre loc. cit.

Vergleiche auch: Silbermann, Quantitative Bestimmung der Beschwerungsmittel in Seide, Chem.-Ztg. **20**, 472; 1896.

[2]) Nach W. Dürsteler (Dissert. Zürich **1905**, 16) ist die übliche Methode (Anwendung von Schwefel-Phosphorsäure unter Zusatz von etwas Quecksilber) vorteilhafter.

Die Charge in Prozenten (p) beträgt dann:

$$p = \frac{f - r}{r} . 100$$

wo f = das Gewicht der gefärbten Seide
und r = Rohgewicht der Seide bedeutet.

Hierbei ist zu beachten, daß die Höhe einer Charge in Prozenten, bezogen auf das konditionierte Rohseidengewicht, angegeben wird. Das Rohseidengewicht (r) besteht aus dem Fibroin, Sericin und 11 % Wasser, letzteres auf das Gesamtgewicht des Fibroins und Sericins berechnet.

Man bezeichnet also eine Seide z. B. als 40 % über pari chargiert, wenn in der Färberei aus 1000 g Rohseide 1400 g gefärbter Seide hergestellt werden.

Die Resultate werden nur genau, wenn der Degummierungsverlust der betreffenden Seide bekannt ist. Dieser kann beträchtlich wechseln. Die Mittel, wie sie in den Konditionieranstalten von Paris und Zürich gefunden worden, betragen:

Italienische Seide . .	21,5 %	24 %
Japan-Seide	20,0 -	—
China-Seide	24,0 -	25 -
Kanton-Seide	24,0 -	—
Chappe	4 %	

Für Japanseide wird man somit jeweils einen Degummierungsverlust von 20 %, für gelbe italienische Seide einen solchen von 24 % voraussetzen.

Ist die Provenienz einer Seide nicht festzustellen, so wird man einen Degummierungsverlust von 22,5 % annehmen. Der Fehler, der hierbei entstehen kann, ist für die Praxis in der Regel ohne Bedeutung.

P. Sisley, (Rev. gén. mat. col. **1907**, Bd. **11**, 97; Chem.-Ztg. **31**, Rep.) 257; 1907 verfährt wie folgt: Ein Muster von 1—2 g wird 1) 10 Min. in 25 proz. Essigsäure gekocht (um die ev. vorhandene Formaldehyd-Verbindung des Seidenbastes, die jetzt häufiger vorkommt, zu zerstören), dann in reinem Wasser gespült; 2) in 3 proz. Lösung von Natriumphosphat bei 50° C 10 Min. behandelt (greift das Fibroin weniger an als Ätzalkalien), dann gespült (nur für schwarze Seiden erforderlich); 3) in kochendem Bade 20 Min. mit 3 % Seife und 0,2 % Soda abgezogen, diese Operation wiederholt, dann in reinem Wasser gespült und getrocknet. Bei angegriffenen Seiden führt man die Behandlung zur Vermeidung von Verlusten in einem kleinen Batist-Säckchen aus und ebenso die Kjeldahl-Bestimmung. Diese wird am besten in folgender Weise vorgenommen: Die abgezogene Seide wird mit 20 ccm Schwefelsäure, 10 g Kaliumsulfat und 0,5 g entwässertem Kupfersulfat langsam erwärmt, bis das Schäumen aufhört, und dann bei geneigter Stellung des Kölbchens zum Kochen erhitzt. Nach 20—30 Min. ist die Verbrennung schon vollständig, und man kann dann in beliebiger Weise das Ammoniak abdestillieren. Hat man keine Daten über den Abkochverlust und die

Konditionierung der Seide vor der Beschwerung, so berechnet man den Abkochverlust mit 25 % und nimmt 16,36 als Stickstoffzahl der abgezogenen Seide ohne Beschwerung an.

b) Quantitative Chargenbestimmung für Schwarz[1]) Zirka 1 g der getrockneten Seide wird folgender Behandlung unterworfen:

1. Erwärmen mit 100 ccm 1 proz. Salzsäure auf 60° C; die mehr oder weniger rot gefärbte Lösung wird filtriert. Diese Behandlung wird so oft wiederholt, bis die letzte saure Flüssigkeit nur noch ganz wenig rot gefärbt ist. Zwei- oder dreimaliges Digerieren genügt in der Regel; manchmal muß die Operation 4—5 mal vorgenommen werden[2]).

2. Die Seide wird jetzt gut gewaschen und während einer Stunde mit 100 ccm einer 2 proz. Sodalösung bei 80° C digeriert. Auch diese Behandlung ist so lange zu wiederholen, bis eine Probe der Flüssigkeit mit Eisenchlorid keine Berlinerblau-Reaktion mehr zeigt. Meist genügt ein zweites Sodabad.

3. Zuletzt kocht man die Seide 1½ Stunden in 100 ccm Seifenlösung (25 g Seife im Liter), wäscht gut aus, trocknet und bestimmt den Stickstoff, wie oben unter a) angegeben.

Die verschiedenen Bäder sollen nicht in größerer Zahl als absolut notwendig gegeben werden, weil jede Filtration usw. unvermeidliche Substanzverluste bringt, die das Endresultat stark beeinflussen. Da die Endreaktionen nicht immer leicht zu erkennen sind, ist demjenigen, der solche Analysen nicht häufig auszuführen in der Lage ist, die gleichzeitige Vornahme mehrerer Versuche zu empfehlen.

Diese Methode läßt sich auch anwenden für Seide, bei deren Beschwerung Phenylhydrazin zur Anwendung gelangt ist. (Dürsteler loc. cit.)

Abziehmethoden.

a) Flußsäure - Methode. Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Charge in Zinn-Phosphat-Silikat-beschwerter Seide beruht auf deren Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure. Die Beobachtung, daß diese die mineralischen Bestandteile von der Faser abzulösen vermöge, ist ohne Zweifel ganz unabhängig an verschiedenen Orten beinahe gleichzeitig gemacht worden (von Dr. A. Müller und Zell[3]), von O. Meister[4]), Dr. Ch. Ris[5]) u. a.). Dieses Verhalten kann in folgender Art zur quantitativen Analyse benützt werden:

[1]) Siehe Gnehm und Blumer: „Méthode pour le dosage de la charge des soies noires." Rev. Mat. Col. **1898**, 133.

[2]) O. Steiger (Chem.-Ztg. **31**, 329; 1909; Chem. Zentralbl. **1907**, I, 1602) erhält durch Verwendung eines 0,20—0,25 proz. Salzsäure an Stelle der 1 proz. gute Resultate bei allen Beschwerungsmitteln.

[3]) „Über ein einfaches Verfahren, umchargierter Seide die erschwerenden Bestandteile zu entziehen". Dr. A. Müller, Zeitschr. f. F.- u. Textil-Chemie **1903**, 160.

[4]) „Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung der Zinnphosphat-Silikatcharge auf Seide". S. Professor Dr. R. Gnehm. Zeitschr. f. F.- u. Textil-Chemie **1903**, 209.

[5]) „Chargebestimmung auf Seide unter Anwendung von Flußsäure". Von Dr. Ch. Ris. Zeitschr. f. F.- u. Textil-Chemie **1903**, 261.

Nach H. Zell (Zeitschr. f. Farben- u. Textil-Chemie **1903**, 239) behandelt man ca. 1—2 g der zu untersuchenden Seide nacheinander mit:

1. Wasser von 80—100° C 5 Minuten lang;

2. 1,5 proz. Flußsäure bei 50—60° C während 15—20 Minuten in einem Kupfergefäß.

Hierauf windet oder preßt man (zwischen Filtrierpapier) die Seide möglichst gut aus, um dann

3. eine 1/4 stündige Behandlung mit 5 proz Salzsäure bei 50—60° folgen zu lassen.

Man spült nun mit heißem Wasser und geht alsdann

4. während einer Stunde auf kochende 2,5—3 proz. Seifenlösung, um etwa vorhandenes Sericin, das von Souple oder Ecru herrühren könnte, zu entfernen. Dann beseitigt man die Seife durch eine viertelstündige Behandlung der Probe mit heißer Sodalösung von 1° Bé, spült gut mit heißem destillierten Wasser aus, trocknet und wiegt. Die Seide stellt nun reines Fibroin dar.

Zell benützt diese Methode auch um festzustellen, ob eine vorliegende Seidenprobe écru, mi-cuit oder cuit darstellt, bzw. um das Mengenverhältnis des Sericins zur Rohseide oder zum Fibroin zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wird nach der Salzsäurebehandlung die Seide gut in destilliertem Wasser gespült, bei 105° getrocknet und das Gewicht bestimmt. Hierauf wird die Seide wie sonst mit Seife und Soda behandelt, wiederum gut gespült, getrocknet und abermals das Gewicht bestimmt. Die Differenz entspricht dem Gewicht des Sericins.

Zum Beispiel:

2,3804 g erschwertes Chine Trame wurden mit Flußsäure und Salzsäure behandelt, gewaschen, getrocknet und gewogen = 1,1686 g. Nach der weiteren Behandlung mit Seife, Soda und Wasser und dem Trocknen = 0,9684 g (= Fibroin).

Mithin ist die Differenz = 0,2002 g = Sericin = 17,13 % Sericin. In diesem Sinne stellt die Flußsäure auch ein wertvolles diagnostisches Mittel dar.

Nach Gnehm (Zeitschr. f. F.- u. Textil-Chemie **1903**, 210): 1—2 g der zu untersuchenden Seide, deren Feuchtigkeitsgehalt bekannt ist, werden in einer Platinschale mit 100 ccm einer zweiprozentigen wäßrigen Flußsäurelösung übergossen und nach mehrfachem Umziehen eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur liegen gelassen. Darauf wird die Lösung abgegossen und durch 100 ccm frische Säure von derselben Konzentration ersetzt, die unter den gleichen Bedingungen eine Stunde mit der Seide in Berührung bleibt. Jetzt wird die Säure abgegossen, die Seide siebenmal mit zirka 150 ccm destilliertem Wasser gründlich gewaschen (Dauer ca. 1/4—1/2 Stunde) und in einem tarierten, gut verschließbaren Wägeglas im Trockenschrank bei 95—105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Differenz zwischen dem Gewicht der angewandten (trockenen) Seide und dem zuletzt gefundenen Gewicht entspricht der in der untersuchten Probe vorhanden gewesenen Chargemenge.

Durch einfache Rechnung ergibt sich der „Prozentgehalt über Pari".

Beispiel:

Angewandt: 1,0302 g Seide (von 22 % Degummierungsverlust) werden nach vollständigem Benetzen durch kaltes destilliertes Wasser in einer Platinschale mit 100 ccm einer zweiprozentigen Fluorwasserstofflösung übergossen und öfters umgezogen. Nach einer Stunde wird die Lösung sorgfältig abgegossen und durch 100 ccm frische Säure ersetzt. Nach einer Stunde wird wieder abgegossen und nunmehr siebenmal mit je 150 ccm kaltem destillierten Wasser gewaschen, dann zwischen Filtrierpapier ausgepreßt, im Trockenschrank bei 100 bis 105° getrocknet und in einem Wägeglas nachher gewogen. Ergebnis: 0,4176 g.

1,0302 g Seide, deren Wassergehalt zu 10 % bestimmt wurde, entsprechen:

Nach der Extraktion gefunden:	0,9272 g	trockene Seide
	0,4176 g	(trocken gewogen)
Differenzcharge:	0,5096 g.	

Die Beschwerung über Pari berechnet sich bei einem Degummierungsverlust von 22 % nach folgender Proportion:

$$0{,}4176 : 0{,}5096 = 78 : x$$

$$\text{Daraus: } x = 95{,}19.$$

Die trockene Seide besteht somit aus

	78,0 T.	Seidensubstanz = 100 T. Rohseide (trocken)
	95,19 T.	Charge
Zusammen	173,19 T.	

Somit ist die Seide 73,19 % über Pari chargiert.

Angabe des Färbers: 75 % - - -

Durch Stickstoff-Best. gefunden 77,3 %.

Nach E. Ristenpart (Kritische Studien zur Analyse der Seidenerschwerung. Färber-Ztg. **1907**, 297; Chem. Zentralbl. **1907** II, 1761): Zum Abziehen von Couleurseide wird die gewogene und genetzte Probe 1 Stunde lang in einem Kupferbecher in 10 proz. Flußsäure eingelegt unter zeitweiligem Umrühren mit einem Kupferstab; alsdann wird etwa 10 mal mit dem gleichen Quantum destillierten Wassers gewaschen, 5 Minuten lang mit kalter Kalilauge von 7° Bé behandelt, 5 mal mit destilliertem Wasser gewaschen, mit Essigsäure schwach abgesäuert, weitere 5 mal gewaschen, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, am besten über Nacht, und wieder gewogen.

Nach O. Meister (Zeitschr. f. F.- und Textil-Chemie **1903**, 209) kann gleichzeitig und schnell und mit genügender Sicherheit die Kieselsäure bestimmt werden, wenn man die vom Abziehen erhaltene Flußsäurelösung mit Chlorkalium eindampft. Das entstandene, mit Weingeist gut ausgewaschene Kieselfluorkalium, K_2SiF_6, wird gewogen oder nach Stolba mit Normalalkali titriert. Im Filtrat sind die anderen Elemente

der Charge: Zinn, Phosphorsäure, Aluminium, Zink usw. zu suchen und zu bestimmen.

b) Abziehen mit Salzsäure. Zur Ermittlung der Beschwerung monopalschwarzer Seide (Zinn-Katechuschwarz mit Ausschluß von Eisen) kann man nach E. Ristenpart (Färber-Ztg. **1907**, 295; Chem. Zentralbl. **1907**, II, 1761) wie folgt verfahren: Man legt 1 g des Musters unter öfterem Umrühren 1 Stunde in 10 proz. Salzsäure ein, wäscht gut mit destilliertem Wasser aus, läßt 5 Minuten in $^1/_1$ N. KOH liegen, wäscht wieder gut, trocknet und wägt. Enthält die Charge vom Rohpinken oder vom langen Liegen der Ware her Metazinnsäure, die dem Auflösungsprozeß widersteht (Färber-Ztg. **1908**, 34, 53), so wiederholt man für eine genaue Ermittlung beide Operationen; auch kann man sich durch N-Bestimmung im Rückstande oder durch Veraschung von der vollständigen Entfernung der mineralischen Erschwerung überzeugen.

Heermann (Färber-Ztg. **1909**, 75; Chem. Zentralbl. **1909**, I, 1204) empfiehlt im besonderen für die Untersuchung von mürbem Material (zum Zwecke der Schonung der Faser) den Ersatz des Ätzkalis durch Glycerin-Kalihydrat (aus gleichen Volumina 28grädigem Glycerin und N.-Kalilauge), Arbeiten bei höherer Temperatur (ca. 80° C) und Belassen der Probe während 5—10 Minuten im erkaltenden Bade. Ristenpart hält diese Abänderung nicht für zweckmäßig (Färber-Ztg. **1909**, 126; Chem. Zentralbl. **1909**, I, 1732).

c) Oxalsäure-Methode. Bereits Persoz (Monit. scient. **1887**, 597) hat die Oxalsäure zum Ablösen der Charge von der Seide empfohlen. Für die damaligen Erzeugnisse — das Zinnchlorid wurde auf der Faser mit Soda fixiert — genügte meist ein anhaltendes Kochen mit primärem Kaliumoxalat oder abwechselnde Behandlung mit kochendem, mit Salzsäure und Oxalsäure angesäuertem Wasser einerseits und verd. Sodalösung andererseits zur Entschwerung.

Für Zinn-Phosphat-Silikat-Charge geben R. Gnehm und W. Dürsteler (Färber-Ztg. **1906**, 287; Dürsteler, Dissert. **1905**, 53)[1]) folgenden Arbeitsgang:

Die Seidenprobe (ca. 1 g) wird mit einer Lösung von 3—6 g Oxalsäure in 100 ccm Wasser übergossen und eine halbe Stunde bei 60—70° darin belassen. Die Lösung wird abgegossen und durch 100 ccm frische 1—2 proz. Säure ersetzt, die man ca. $^1/_4$ Stunde bei 60—70° einwirken läßt und darauf abgießt. Die Seide wird ausgepreßt und 3 mal mit je 100 ccm heißem destillierten Wasser gewaschen. Die Menge der Oxalsäure richtet sich nach dem Gewicht und dem Beschwerungsgrad der Seide. Kennt man den letzteren nicht, so verwendet man bei 1 g Seide für das erste Abziehbad 5 g, für das zweite 2 g Oxalsäure an. Zum Schlusse wird die Seide zweimal je 20 Minuten mit 100 ccm 2 proz. Sodalösung bei 60—70° behandelt, sodann gründlich gewaschen und getrocknet.

---

[1]) S. auch: Dr. A. Müller, Zeitschr. f. Farben- und Textil Chemie **1903**, 161.

d) Schwefelwasserstoff - Alkalisulfid - Methode. Persoz (Monit. scient. 1887, 597) wandte Alkalisulfide an, um auf der Faser niedergeschlagene Zinnsäure in Lösung zu bringen.

Nach Gnehm und Dürsteler (Färber-Ztg. 1906, 269; Dürsteler, Diss. 1905, 46) kann Zinn-Phosphat-Silikat-Charge wie folgt quantitativ bestimmt werden.

1. Zirka 1 g der zu untersuchenden Seide wird in einem Erlenmeyerkolben mit 100 ccm heißem destillierten Wasser und 1 ccm 10 proz. Salzsäure versetzt und unter Erwärmen auf 70—80° während ½ Stunde Schwefelwasserstoff in die Flüssigkeit eingeleitet, die letztere dann abgegossen, die Seide ausgepreßt und nochmals der gleichen Behandlung unterworfen.

2. Nach dreimaligem Waschen mit kaltem destillierten Wasser wird die Seide während 5 Minuten mit 100 ccm ca. 4 proz. Natriumsulfhydratlösung bei 40—50° behandelt. Dann gießt man die Lösung ab, preßt die Seide aus und extrahiert nun

3. während ¼ Stunde mit 2 proz. Sodalösung bei 60—70°.

4. Zum Schlusse wird die Seide fünfmal je ¼—½ Stunde mit heißem destillierten Wasser gewaschen, darauf getrocknet und gewogen.

Enthält die Charge noch Tonerde, so muß die ganze Behandlung noch einmal wiederholt werden. Bei der ersten Extraktion werden in einem solchen Falle nur ca. ¾ der Charge abgezogen.

Die einzelnen anorganischen Bestandteile der Charge werden durch Verbrennung einer gewogenen Seidenprobe und Untersuchung der Asche nach den Methoden der quantitativen Analyse ermittelt. (Über quantitative Bestimmungen der Chargenbestandteile von Zinn-Phosphat-Silikat-chargierter Seide s. Gnehm und Bänziger, Färber-Ztg. 1897, 1.)

In manchen Fällen läßt sich niedere oder höhere Beschwerung durch das Mikroskop erkennen, wie Fig. 56 zeigt.

Bei schwächerer Beschwerung ersieht man noch, daß die Farbe von der Faser aufgenommen ist; bei stärkerer Beschwerung ist die Faser vollständig von der Beschwerungsmasse umhüllt, und die Rinde erscheint fast dicker als der Faden.

e) Bestimmung des Décreusage der Seide[1]). Die Rohseide wird vielfach in betrügerischer Absicht durch Zusätze von Seife, Öl, Fetten, Vaselin, Glycerin, Gummi, Gelatine, Mineralsalzen wie: Borax, Phosphate, Silikate u. a. m. beschwert. Um solche Fälschungen entsprechend berücksichtigen zu können, ist die Bestimmung des Fibroingehaltes vorzunehmen. Letzteres empfiehlt sich auch bei normaler Rohseide, einmal, um den Degummierungsverlust der Ware kennen zu lernen, sodann, um die Beschaffenheit der Seide besser beurteilen zu können[2]).

---

[1]) Vgl. O. Meister: Über die Bestimmung des Décreusage der Seide. Zürich 1898.

[2]) S. auch: P. Heermann: „Zur Reform im Rohseidehandel" (Material-Prüfungsamt 1909, Heft 4; Zeitschr. f. angew. Chemie 22, 2257; 1909).

Entschälte Seide gestattet eine viel sicherere Beurteilung als solche in der Bastverkleidung. Die Untersuchung lehnt sich am besten an die Behandlung an, die die Seide in der Färberei durchzumachen hat, d. h. ein genau gewogenes Durchschnittsmuster wird in Seifenlösung gekocht. Dabei werden Seidenleim und allfällige Zusätze (wie die oben genannten) entfernt. In der Seidentrocknungsanstalt in Zürich wird z. B. folgendermaßen verfahren. Die Abkochung geschieht in einem 40 Liter Seewasser (bezw. destilliertes Wasser) enthaltenden Kessel unter Zusatz von 625 g feinster Olivenölseife (sog. Marseillaner Seife); es sollen nicht mehr als $2^1/_2$ kg Seide auf einmal abgekocht werden. Die Lösung muß be-

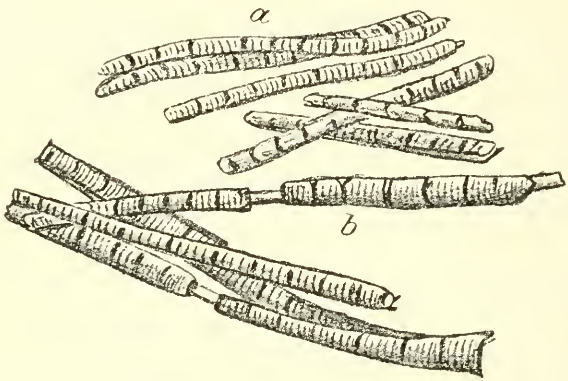


Fig. 56.
a) Seide mit 160—180 % Beschwerung.
b) Seide mit 360—400 % Beschwerung.

ständig in mäßigem Kochen erhalten werden. Nachdem die Seide vollständig vom Seifenwasser bedeckt, 25 Minuten gekocht hat, wird sie herausgenommen und gerungen, sodann zum zweiten Mal in eine gleiche, aber neuzubereitete Seifenlösung gebracht und darin nochmals 25 Minuten lang gekocht. Die Seide wird jetzt in reinem Wasser so lange abgespült, bis dieses ganz klar bleibt. Hierauf wird die Seide ausgerungen und getrocknet. Als Décreusage wird diejenige Menge Seidengummi (oder andere der Seide fremde Bestandteile) bezeichnet, die 100 Teile vollständig trockner Seide verlieren, wenn sie nach obiger Vorschrift mit kochender Seife behandelt werden.

Zur Unterscheidung der echten Maulbeerbaumseide von der wilden oder Tussahseide kocht Persoz die Faser eine Minute lang mit einer Chlorzinklösung von 45° Bé, die die Maulbeerbaumseide löst, die Tussahseide aber kaum angreift.

E. Die Prüfung der Kunstwolle.

Man versteht darunter ein Erzeugnis, das aus alten und ungebrauchten Wollabfällen oder aus Abfällen wollener Gewebe hergestellt

wird. Mit diesen werden meistens auch gebrauchte Seiden-, Leinen- und Baumwollfasern verarbeitet.

Die wesentlichen Sorten sind:

1. Shoddy. Wird aus langhaarigem Material, den Abfällen von ungewalkten Stoffen, alten Strümpfen und dergl. versponnen.

2. Mungo. Ist kurzfaseriger und daher geringwertiger als Shoddy und wird aus gewalkten Stoffen, also Tuchabfällen, hergestellt. In der Regel muß für den Spinnprozeß langfaseriges Material (Wolle oder Baumwolle) beigemischt werden.

3. Extrakt oder Alpaka ist Kunstwolle, die durch Carbonisation aus halbwollenen Lumpen gewonnen wird.

Die Kunstwolle wird durch alkalische Laugen viel rascher angegriffen, quillt daher schneller auf als das noch unverletzte neue Wollhaar [1]). Zur quantitativen Untersuchung von Shoddywolle kocht man mit konzentrierter Natronlauge; Seide und Wolle lösen sich, Baumwoll- und Leinenfasern bleiben ungelöst, können somit gewaschen, getrocknet und gewogen werden. Um Wolle neben Seide zu bestimmen behandelt man mit konzentrierter Schwefelsäure. Seide löst sich ziemlich rasch, die Wolle bleibt ungelöst. Man verdünnt stark mit Wasser, filtriert durch ein Tuchfilter (dessen Fäden ziemlich große Intervalle haben), wäscht aus und wägt die Wolle.

Für eine bloß qualitative Prüfung wird eine Probe „Holzblau" gefärbt. Wolle färbt sich an, während Baumwolle und Seide fast ungefärbt bleiben. Die Fäserchen der letzteren werden herausgelesen und mikroskopisch untersucht.

Handelt es sich um eine vollständige Analyse, so müssen noch Wasser und Fett bestimmt werden. Zur Ermittlung des Wassergehaltes wird eine gewogene Durchschnittsprobe bei 100° C getrocknet.

Fettbestimmung. Die getrocknete Probe wird in einem Extraktionsapparat mit Petroleumäther behandelt; der Äther wird sorgfältig abdestilliert und das zurückbleibende Fett gewogen.

Eine quantitative Prüfung durch das Mikroskop kann ungefähr in folgender Weise ausgeführt werden. Man macht mit größtmöglicher Sorgfalt einige Präparate des zu untersuchenden Objekts und achtet namentlich darauf, daß die einzelnen Gewebefasern möglichst parallel liegen. Man beobachtet bei 20—25facher Vergrößerung und notiert, wieviel von jeder Faserart auf allen Präparaten enthalten sind. In dieser Weise erhält man das ungefähre Mischungsverhältnis.

Unter dem Mikroskope zeigen die meisten Shoddysorten verschiedenfarbige Wollfäden, was beweist, daß die Haare keiner gemeinschaftlichen Färbeprozedur unterworfen waren. Der Durchmesser gibt ebenfalls Anhaltspunkte zur Unterscheidung von Wolle und Kunstwolle. Das Shoddyhaar ist nie so gleichförmig gebaut, hat nie einen so konstanten Durchmesser wie die frische Wolle; es verengt sich in seinem Verlauf

---

[1]) Nach v. Höhnel (Mikroskopie der technisch verwendeten Faserstoffe) ist dieser chemische Unterschied nicht deutlich.

allmählich oder plötzlich, erweitert sich dann mit einer unförmigen Ausbuchtung, um sich wieder zu verdünnen. An manchen Stellen sind die Schuppen verloren gegangen, an anderen ist das Haar gezerrt, wodurch an diesen Stellen der Durchmesser des Wollhaares häufig unter sein gewöhnliches Maß herabsinkt, eine Breite von 0,01 mm und darunter gehört nicht zu den Seltenheiten. Auch die Länge der Wolle bietet einen weiteren Anhaltspunkt zur Erkennung der Shoddy. Die Enden der Fasern sind gewöhnlich stark zerfasert.

Nach L. Pinagel (Monatsschr. f. Textil-Ind. 25, 125 [1910]) gibt es kein zuverlässiges Mittel, um geringe Mengen von Kunstwolle auf Grund wissenschaftlicher Beobachtungen nachzuweisen.

F. Der Bleichgrad von Cellulose

läßt sich nach C. G. Schwalbe (Färber-Ztg. **1908**, 19, 33; 1910; Chem. Zentralbl. **1908**, I, 1215; Zeitschr. f. angew. Chemie 23, 924; Chem. Zentralbl. **1910**, II, 339) ermitteln durch Bestimmung des Reduktionsvermögens derselben gegenüber Fehlingscher Lösung. (Zu starkes Bleichen hat eine Zunahme des Reduktionsvermögens zur Folge.) Man rührt 3 g fein zerschnittene Cellulose mit 150 ccm siedendem Wasser an, erhitzt je 50 ccm Fehlingsche Kupferlösung und alkalische Seignettesalzlösung zum Sieden, gibt das Gemisch zum Cellulosebrei, erhitzt unter Rühren zum Sieden und läßt noch 1/4 Stunde kochen. Alsdann saugt man ab, erwärmt den gut ausgewaschenen Rückstand mit verdünnter Salpetersäure, saugt ab, wäscht mit siedendem Wasser und bestimmt das im Filtrat befindliche Kupfer durch Elektroanalyse. Die auf 100 g Trockencellulose sich ergebende Menge metallisches Cu wird zweckmäßig als die Kupferzahl der Cellulose bezeichnet. (S. a. Zeitschr. f. angew. Chemie 22, 200; 1909.)

Die Unterscheidung von Fasern verschiedenen Bleichgrades ist mit dem kolorimetrischen Verfahren zur Aufnahmefähigkeit von Fasern für Farbstoffe ermöglicht, das H. Wrede (Chem.-Ztg. 33, 970; 1909) mit basischen Farbstoffen und einem großen Teil von den in der Papiertechnik angewandten Fasermaterialien durchgeführt hat.

III. Mikroskopische Prüfung der Gespinstfasern.

Zur Erkennung und Unterscheidung der Fasern ist das Mikroskop ein wichtiges Hilfsmittel. Die mikroskopischen Bilder der technisch wichtigeren Gespinstfasern werden durch folgende Reproduktion veranschaulicht. (Tafeln I, II, III[1]), IV[2]).)

---

[1]) Nach Angaben von Professor Dr. C. Hartwich gezeichnet von L. Schröter, Zürich.

[2]) Gezeichnet von Prof. Dr. C. Hartwich.

Erklärung der Tafeln.

(200 fache Vergrößerung.)

Tafel I.

Pflanzliche Fasern.

Baumwolle. 1. Spiralig gedrehtes Haar. 2. Spitzen der Haare. 3. Dickwandige Haare, darunter die Querschnitte. 4. Totes Haar, darunter der Querschnitt 5. 6. Haar, mit Kupferoxydammoniak behandelt. a. Innenschlauch, wurmförmig gekrümmt. b. Zusammengeschobene Cuticula.

Hanf. 1. Faser mit Stauchungsstellen. 2. Einfache Spitze 2a—d. Aussackung und Gabelbildung der Spitze. 3. Fasergruppe der Handelsware im Querschnitt. 4. Faser mit Querstreifung.

Flachs. 1. Faser mit spiraliger Streifung. 2. Spitze der Faser. 3. Faser mit Stauchungsstellen. 4. Faser, mit Kupferoxydammoniak behandelt, der Innenschlauch hat sich wurmförmig gekrümmt. 5. Einzelne Fasern im Querschnitt. 6. Fasergruppe der Handelsware im Querschnitt.

Jute. 1. Faser mit unregelmäßiger Verengung des Lumens und mit Tüpfeln. 2. Faser mit unregelmäßiger Verengung des Lumens, dasselbe ist an einer Stelle geschlossen. 3. Spitzen der Fasern. 4. Gruppe dünnwandiger, jüngerer Fasern im Querschnitt. 5. Gruppe dickwandiger, älterer Fasern im Querschnitt, bei a ein Tüpfel.

Ramie. 1. Faser, von der breiten Seite gesehen, mit Schichtung und schiefer spiraliger Streifung. 2. Faser, von der schmalen Seite gesehen, mit Stauchungsstellen. 3. Faser, von der breiten Seite gesehen, mit Schichtung der Wand und mit Verschiebungsstellen. 4. Spitzen der Fasern. 5. Teile einer Fasergruppe aus der Rinde, bei a eine Oxalatdruse. 6. Kotonisierte Fasern im Querschnitt.

Neuseeländischer Flachs. 1. Faser. 2. Enden der Fasern. 3. Querschnitte durch Fasergruppen.

Tafel II.

Tierische Fasern.

Leicester-Schafwolle. 1. Haar ohne Mark. 2. Haar mit reduziertem Mark. 3. Haar mit vollständig ausgebildetem Mark. Darunter Querschnitte der Haare.

Alpakawolle. 1. Haar ohne Mark. 2. Haar mit vollständigem Mark. 3. Spitze des Haares mit reduziertem Mark.

Angorawolle. 1. Haar ohne Mark. 2. Haar mit vollständigem Mark, darunter Querschnitte der Haare.

Kaschmirwolle. 1. Haar ohne Mark. 2. Haar mit Mark.

Hasenhaar. Oben von der Seite gesehen. Unten Querschnitt.

Hundshaar. Die Markschicht bildet flache Zellen.

Menschenhaar. 1. Ohne Markschicht. 2. Mit schwach entwickeltem Mark.

Tafel III.

Seide.

Seide von Bombyx mori. 1. Vollständige Fäden, bestehend aus den breiten Fibroinfäden und der Sericinhülle. Bei a ist die spröde Sericinhülle streckenweise abgesprungen, bei b ist sie einseitig stärker entwickelt, bei c ist sie durch das Eintrocknen vielfach zersprungen. 2. Einzelner Fibroinfaden. 3. Querschnitte durch vollständige Fäden wie 1. 4. Querschnitte durch einzelne Fibroinfäden wie 2.

Tussahseide von Antheraea mylitta. Oben einzelne Fibroinfäden, die durch die Streifung die einzelnen Fibrillen erkennen lassen. Unten Querschnitte; die Fibrillen bringen die feine Punktierung hervor.

Tafel IV.

Querschnitte durch Kunstseiden.

Vergrößerung 200 mal. Fig. 5a 60 mal.

Fig. 1—5 Collodiumseiden. Fig. 6 Glanzstoff. Fig. 7—8 Viskose-Seiden.

Fig. 1. Lehner-Seide v. 1892. Fäden sehr dünn und gleichmäßig.

Fig. 2 aus Kessel-Spreitenbach (Schweiz) v. 1896. Fäden sehr ungleich dick und ungleichmäßig eingetrocknet.

Fig. 3 aus Glattbrugg (Schweiz): a von 1904, b von 1905. Fäden fast alle rinnenförmig.

Fig. 4. Collodiumseide aus Tubize (Belgien) von 1911. Fäden vorwiegend abgeplattet.

Fig. 5. Roßhaarimitation aus Glattbrugg (Schweiz) von 1904 5a bei schwächerer Vergrößerung. Die Fäden lassen erkennen, daß sie aus mehreren verklebt sind.

Fig. 6. Glanzstoff (sog. N.S.-Seide) aus Oberbruch 1911. Die Fäden sind glatt und fast kreisrund.

Fig. 7. Viskose-Seide aus Alost (Belgien) von 1911. Die Fäden sind gestreift, was auf dem Querschnitt als Kerbungen sichtbar wird.

Fig. 8. Viskose-Seide aus Emmenbrücke (Schweiz) von 1910. Die Fäden sind weniger gestreift als Fig. 7.

Mikroskopische Untersuchungen von Geweben usw., Fleckenbildungen und dergl., besonders auch die Unterscheidung farbiger und gefärbter Wollen und Gewebe beschreibt T. F. Hanausek (M. Wien **1906**. 99; Fischer. Jahresber. **1906**, II, 478; Österr. Woll. **26**, 749; Fischer. Jahresber. **1908**, II. 476).

Das Ultramikroskop von Siedentopf eignet sich nach Gaidukov, (Zeitschr. f. angew. Chemie **21**, 393; 1908; Zeitschr. f. Farbenindustrie **7**, 251, 267) zur Prüfung gefärbter sowie bedruckter Erzeugnisse der Textilindustrie. Mit dessen Hilfe gelingt es, die Qualitäten verschiedener Spinnfasern zu prüfen und die Ursachen dieser Qualitäten zu erklären. Mit dem Spektralphotometer nach Engelmann kann man die kleinsten Mengen der Farbstoffe und die einzelnen Fasern farbenanalytisch (qualitativ und quantitativ) untersuchen, die farbenanalytischen Eigenschaften der Farbstoffe und der mit diesen Farbstoffen gefärbten Fasern vergleichen, die Spektra mehrerer nebeneinander liegender Fasern zu gleicher Zeit beobachten und die Intensitäten der Färbung verschiedener Fasern desselben Stoffes miteinander vergleichen. Bezüglich der Einzelheiten ist auf die Originalabhandlung zu verweisen. der auch eine Tafel, enthaltend die Mikrophotogramme der Spinnfasern, beigegeben ist. (S. auch: J. Schneider und G. Kunzl: „Spinnfasern und Färbungen im Ultramikroskop". Zeitschr. f. Mikrosk. **23**, 393; Fischer, Jahresber. **1907**, 497.)

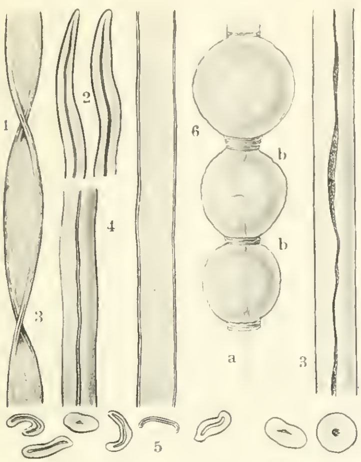
IV. Seidenbaumwolle und künstliche Seide.

Mercerisierte Baumwolle.

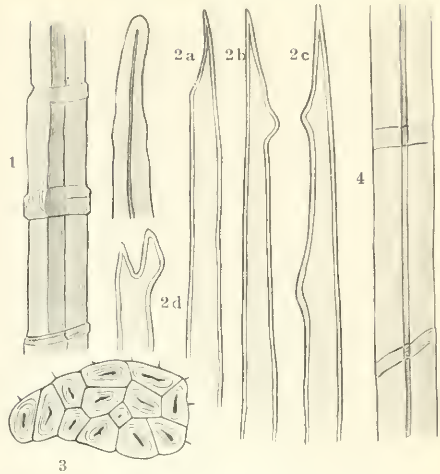
Seidenbaumwolle (mercerisierte Baumwolle, Natronbaumwolle). Man versteht darunter Baumwolle, die in Form von Garn oder Gewebe in gespanntem (gestrecktem) Zustande der Behandlung mit starken Alkalien und einem unmittelbar darauf folgenden Waschprozeß unterworfen worden ist; oft namentlich bei Stückware, findet das Spannen nach der Behandlung mit Lauge statt. Das Erzeugnis gewinnt durch diese Manipulation einen krachenden Griff und einen seidenartigen Glanz, der sich selbst beim Lagern bzw. längeren Gebrauch erhält. Die Veränderungen, die die Faser hierbei erleidet, sind wahrscheinlich zweierlei Art[1]). Es bildet sich zunächst unter Aufquellen Cellulosenatron, ein leicht dissoziierbares Salz, das beim Auswaschen Ätznatron verliert, aber nicht in unveränderte Cellulose, sondern in ein Cellulosehydrat übergeht, das für die Aufnahme von Farbstoffen und Beizen befähigter ist als das Ausgangsmaterial (die Baumwolle). Die ursprünglich plattgedrückte, spiralig gewundene Faser ist hierbei in eine zylindrische, gerade übergegangen, und die Cuticula ist weggeschafft, teils gelöst, teils mechanisch abgesprengt worden. Auf diese Veränderungen, die im Auf-

[1]) Vgl. Dr. A. Fraenkel und Prof. Dr. P. Friedländer, „Mitteilungen d. technol. Gewerbemuseums". Wien **1898**.

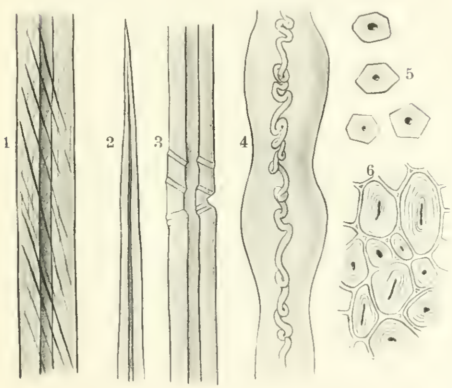
Baumwolle — Gossypium herbaceum L.



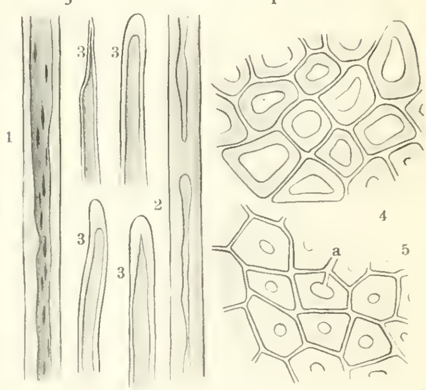
Hanf — Cannabis sativa L.



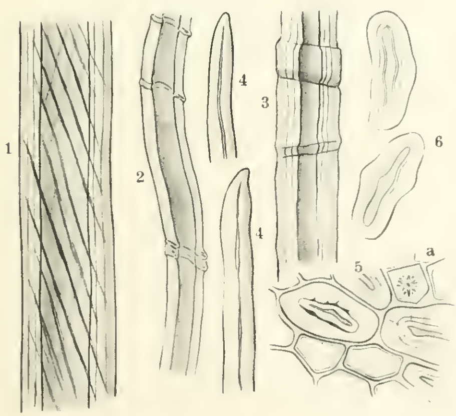
Flachs — Linum usitatissimum L.



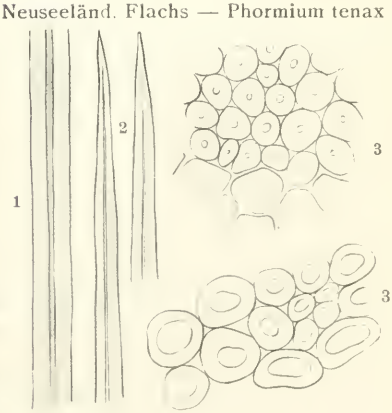
Jute — Corchorus capsularis L.



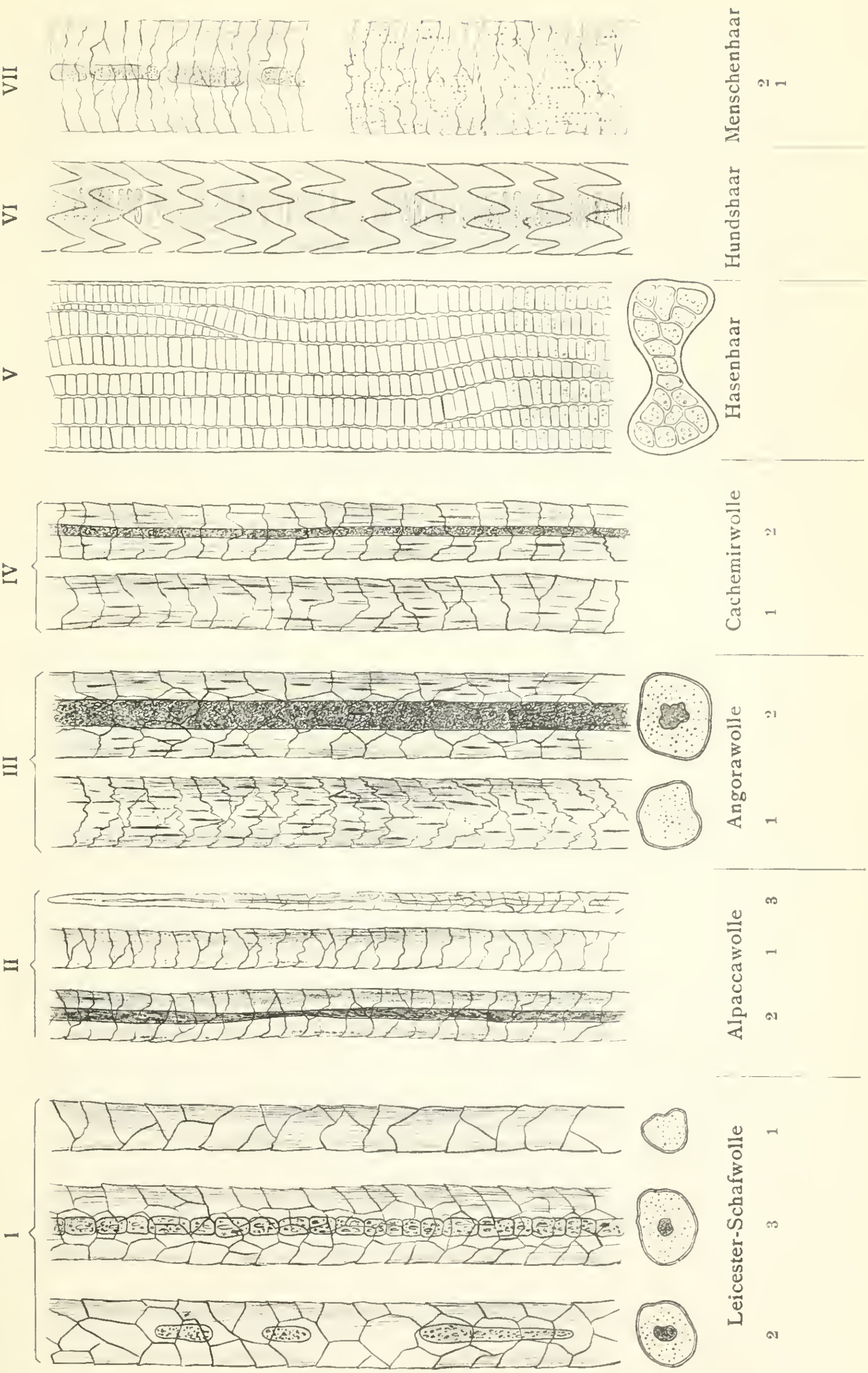
Ramie — Boehmeria nivea Gaud.



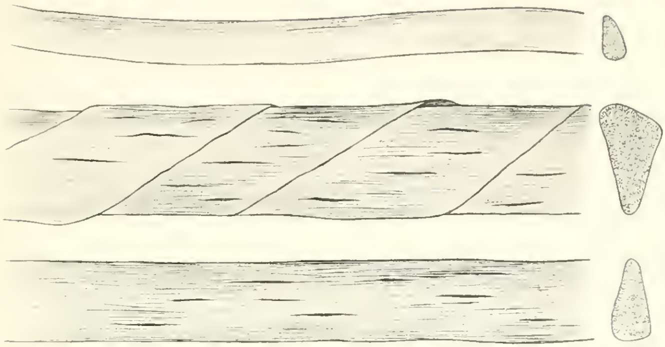
Neuseeländ. Flachs — Phormium tenax Fors.



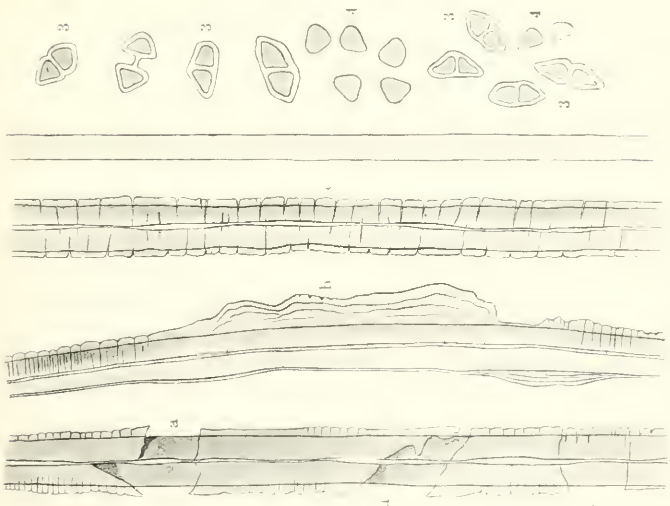
Verlag von Julius Springer in Berlin.



Verlag von Julius Springer in Berlin.



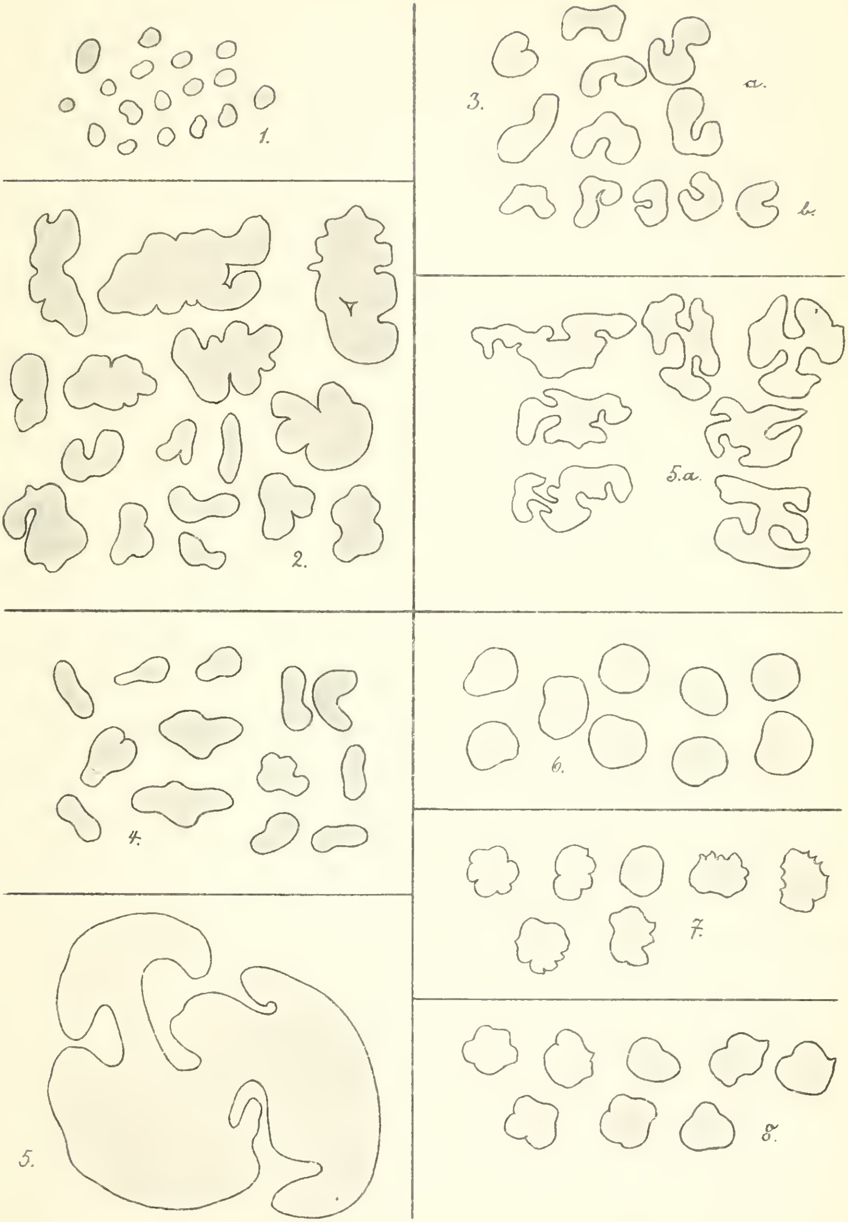
Tussahseide — Antheraea mylitta



Seide — Bombyx mori

1 2

Verlag von Julius Springer in Berlin.



Verlag von Julius Springer in Berlin.

drehen, Quellen und Verkürzen der Faser ihren Ausdruck finden, ist wohl hauptsächlich das Entstehen des seidenartigen Glanzes zurückzuführen. Nach C. G. Schwalbe (Zeitschr. f. angew. Chemie **1908**, 1321; **1909**, 929) ist die Mercerisation nicht mit Wasseraufnahme verbunden.[1])

Die mercerisierte Baumwolle zeigt auch eine beträchtliche Zunahme der Festigkeit, die 30—40 %, in besonders günstigen Umständen noch mehr betragen kann.

Friedländer hat bei mehreren Versuchen folgende Unterschiede in der Zugfestigkeit und Dehnbarkeit zwischen nichtmercerisiertem und mercerisiertem Garn konstatieren können.

	Versuch	Festigkeit in g	Dehnung in mm
Nichtmercerisiertes Garn	1	360	20
- -	2	356	20
- -	3	360	22
Mercerisiert mit wäßriger Lauge v. 35° Bé	1	530	44
- - - - - -	2	570	40
- - - - - -	3	559	35

Nach R. Lange (Färber-Ztg. **1903**, 368)[2]) läßt sich die mercerisierte Baumwolle leicht erkennen. Legt man die Faser in eine Chlorzinkjodlösung während etwa 3 Minuten und wäscht dann aus, so wird die gewöhnliche Baumwolle rasch entfärbt, während die mercerisierte Baumwolle länger blau bleibt.

Eine Methode zur Erkennung mercerisierter Baumwolle gründet H. David (Rev. génér. des mat. col. **1907** [11], 261; Chem.-Ztg. **31**, Rep. 535; 1907) auf folgende Erscheinungen. Mercerisiert man Baumwolle zum zweiten Mal, so nimmt ihre Anziehungskraft für Farbstoffe nicht weiter zu. Von dieser Tatsache ausgehend, stellt man in folgender Weise fest, ob mercerisierte Baumwolle vorliegt. Die zu untersuchende Probe wird nötigenfalls abgekocht und so weit wie möglich entfärbt, auf einen mit Nadeln versehenen Rahmen gespannt und mit Natronlauge von 40° Bé, ferner mit dieser Lauge nach vorheriger Verdünnung mit dem gleichen und dem dreifachen ihres Volums an Wasser betupft. Nach gründlicher Entfernung der Lauge durch Säure und Wasser wird die Baumwolle mit einem direkten Farbstoff wie Kongo

[1]) Über die Vorgänge beim Mercerisieren vergleiche auch: Vieweg, Ber. **40**, 3876; 1907; Ost u. Westhoff, Chem. Zeitg. **33**, 197; 1909; O. Miller, Ber. **43**, 3430; 1910; C. G. Schwalbe, Ber. **44**, 151; 1911; C. F. Cross, Ber. **44**, 153; 1911; O. Miller, Ber. **44**, 728; 1911.

[2]) Siehe auch: Prof. Ed. Hanausek, Mitteilungen aus dem Laboratorium für Warenkunde der Wiener Handelsakademie **1897**, 144. — Über appretierte mercerisierte Baumwolle von Prof. Ed. Hanausek und Dozent K. Zaloziecki, Dinglers Journ. **307**, 180; 1898. — Dr. A. Buntrock, Prometheus **1897**, S. 676, 689; Dr. H. Lange, Färber-Ztg. **1898**, 234; D.R.P. 97 664. The lustre, the tinctorial properties, and the structural alternations which result from treating cotton with mercerising and other liquids by J. Hübner & W. J. Pope (Journ. Soc. Ch. Ind. Nro. 8, XXIII, **1904**; Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 600; 1903 Färber-Ztg. **1903**, 263).

ausgefärbt. War die Baumwolle nicht mercerisiert, so färben sich die mit der Lauge betupften Stellen tiefer als der Rest; war sie mercerisiert, so zeigen sich keine Unterschiede; man kann auch erkennen, ob nur ein Teil der Fäden mercerisiert war.

Zum qualitativen Nachweis für die Mercerisation der Baumwollfaser benutzt E. Knecht, (Journ. Soc. Dy. and Col. 24, 68; 1908; Chem.-Ztg. 32, Rep. 272; 1908 und 33, 282; 1909) das eigentümliche Verhalten von Benzopurpurin zu mercerisierter und nichtmercerisierter Baumwolle nach Behandlung mit Salzsäure; erstere wird rotviolett, letztere blau. Die Bestimmung des Grades der Mercerisation von Baumwollgarn kann ebenfalls mittels Benzopurpurin 4 B geschehen. (S. auch A. B. Knaggs, Chem.-Ztg. 32, Rep. 314; 1908; O. Miller, Ber. 43, 3430; 1910.)

Über neue Reaktionen zur Charakterisierung der mercerisierten Baumwolle berichtet J. Hübner (Journ. Soc. Chem. Ind. 27, 105; Chem.-Ztg. 32, 78; 1908 und 33, 282; 1909; Chem. Zentralbl. **1908**, I, 1097). Mercerisierte Baumwolle hat gegen Jod in wäßrigem Jodkalium bei sehr verschiedenen Konzentrationen ein größeres Absorptionsvermögen als die nichtmercerisierte: außerdem sind aber die verschieden tiefen Braunfärbungen stets etwas heller, wenn die Baumwolle gebleicht, auch wenn beim Bleichen die Bildung von Oxycellulose vermieden war. Taucht man Baumwollsträhne, die mit verschieden starken Natronlaugen mercerisiert waren, gleichzeitig mit unbehandelter Baumwolle in eine $^{1}/_{100}$N.-Jodlösung, so beobachtet man momentan eine schöne Abstufung der Braunfärbung, deren Tiefe mit der Konzentration der Natronlauge zunimmt. Die quantitative Bestimmung des absorbierten Jods ergibt, daß mercerisierte Baumwolle das größere Absorptionsvermögen besitzt, und daß, wie beim Färben mit substantiven Baumwollfarbstoffen, die unter Spannung mercerisierte weniger Jod absorbiert als die eingelaufene. (Vgl. Schaposchnikow, Minajew, Zeitschr. f. Farben- und Textil-Chemie 4, 81.)

Ein weiterer Unterschied zeigt sich beim Behandeln der mit Jod gefärbten Baumwolle mit Wasser; das deutliche Braun der kurze Zeit in $^{1}/_{10}$N.-Jodlösung getauchten Strähne wird bei 2—3 maligem Waschen mit Wasser schokoladefarbig, um nun bei gewöhnlicher Baumwolle schnell zu verschwinden, während die mercerisierte Probe tiefdunkelblau, bei fortgesetztem Waschen aber gleichfalls schnell entfärbt wird; wäscht man aber mit einer 2 proz. Jodkaliumlösung, so wird die gewöhnliche Baumwolle langsamer weiß, die mercerisierte bleibt dagegen braunschwarz, ohne daß der Farbenumschlag eintritt. Die von Schwalbe [Ber. 40, 1347. 4523; 1907] beobachtete durch Jodjodkalium sofort auftretende Blaufärbung von Cellulose konnte nicht bestätigt werden. Werden die mit Jodkaliumlösung gewaschenen Proben weiter mit Wasser behandelt, so tritt dann wieder Blaufärbung der mercerisierten Baumwolle auf.

Zur Bestimmung des Mercerisationsgrades verwendet man eine Lösung von 30 g Jod in 100 ccm einer gesättigten Jodkalium-

lösung und wäscht darauf mit 2 proz. Jodkaliumlösung; die schwarzbraune Färbung ist um so beständiger, je konzentrierter die Mercerisationslauge war, ohne daß direkte Proportionalität bestände; bei 70° Tw der Lauge erfolgt die Entfärbung aber schneller als bei 60° Tw. Zur Untersuchung gefärbter Proben muß man diese entweder von der Farbe befreien oder mit gleich gefärbten Normalproben vergleichen. Die relative Beständigkeit der Jodfärbungen kann auch beim Liegen der Proben an der Luft festgestellt werden, wobei dieselben Beziehungen wie beim Waschen bestehen; das Ausbleichen an der Luft kann durch vorheriges Waschen beschleunigt werden und erfolgt wieder schneller, wenn mit Wasser als wenn mit 2 proz. wäßriger Jodkaliumlösung gewaschen wurde.

Ein sehr bequemes Reagens zur Unterscheidung von gewöhnlicher und mercerisierter Baumwolle besteht in einer Lösung von 280 g Chlorzink in 300 ccm Wasser, zu welcher 0,005 g Jod zugesetzt sind; in dieser Lösung bleibt erstere praktisch weiß, während die andere dunkelblau wird. Da die Wirkung dieser Lösung von der Konzentration des Chlorzinks und des Jods, andererseits aber auch vom Mercerisationsgrad abhängig ist, kann man aus den Konzentrationsverhältnissen einer Lösung, die eine Baumwolle in einer bestimmten Nuance färbt, nach einer empirischen Skala den Mercerisationsgrad bestimmen. Eine gefärbte Stoffprobe braucht nur entfärbt zu werden, wenn die Jodfärbung nicht sicher zu erkennen ist.

Mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure oder mit gesättigter Chlorzink-, Natriumsulfid- und Baryumquecksilberjodidlösung mercerisierte Baumwolle gibt ebenfalls die blaue Farbenreaktion, nicht aber die mit Salzsäure, Kaliumquecksilberjodid oder Jodkalium behandelte. (S. auch: R. Friemel, Chem.-Ztg. 32, 66; 1908; und J. Hübner, ebenda S. 220.)

Nach T. F. Hanausek (M. Wien **1905**, 247; Fischer, Jahresber. **1905**, II, 404) läßt sich die bei gehöriger Spannung mercerisierte Baumwolle mikroskopisch gut nachweisen; die Faser gleicht einem ziemlich geraden, runden, scheinbar massiven, glatten Stahl, das Lumen ist entweder in seiner ganzen Länge sichtbar, erscheint aber verschieden breit, meist wie zu einem Faden reduziert, oder es ist nur in kleinen Strecken deutlich, so daß das Haar mit einer Strichelreihe versehen zu sein scheint. Die Breite beträgt 20—35 μ. An einzelnen Haaren nimmt man Eindrücke und Buckel (die von der ehemaligen Faltung und Drehung herrühren dürften) wahr; endlich findet man auch Fasern, die scheinbar gänzlich lumenlos sind.

In Kupferoxydammoniak quillt die vollkommen mercerisierte Faser ganz gleichmäßig auf, ohne die bekannten Tonnen- und Kugelfiguren zu bilden, eine darmähnliche oder faltige Einrollung des Innenschlauches tritt nicht ein, nicht selten aber eine regelmäßig abwechselnde Erweiterung und Verengerung des letzteren.

Künstliche Seide[1]).

Die Fasern, die man als Kunstseide bezeichnet, werden aus verschiedenen Materialien und nach verschiedenen Verfahren erhalten:

a) aus Nitrocellulose (Kollodium);
b) aus Cellulose-Kupferoxydammoniaklösung;
c) aus Viskose (Cellulosethiocarbonat);
d) aus Celluloseacetat;
e) aus tierischen Stoffen (Leim, Kasein).

Die aus Kollodium und aus Kupferoxydammoniaklösung hergestellten Erzeugnisse bilden den Gegenstand einer interessanten und hoch entwickelten Industrie; Acetatseide hat zurzeit noch geringe Bedeutung; dagegen ist den ersteren in der Viskoseseide ein ernster Konkurrent entstanden.

Chardonnet-Seide. Lehner-Seide. Zur Darstellung dieses Produktes wird feuchte Nitrocellulose in Ätheralkohol gelöst und das so gewonnene filtrierte Kollodium durch Kapillarröhrchen gepreßt. Hierbei entstehen sehr feine Fäden, die noch feucht in größerer Zahl vereinigt und, nachdem sie eine Drehung erhalten, in Strangform umgewandelt werden. Um diesem Erzeugnis die durch die Natur des Ausgangsmaterials bedingte Explosivität zu nehmen, unterwirft man es dem sogenannten „Denitrierungsprozeß", d. h. einer Behandlung mit Schwefelalkalien, wodurch der größte Teil des Stickstoffs entfernt wird.

Die künstliche Seide ist der Naturseide ähnlich; sie stellt einen gleichmäßigen, ziemlich dicken Faden dar. Der Durchmesser ist im Mittel 70 bis 80 μ, ist also ca. viermal größer als der von echter Seide und $1\frac{1}{2}$- bis zweimal größer als der von wilder Seide (Silbermann, Lehnes Färber-Ztg. **1892/93**, 315). Messungen über Stärke usw. ergaben folgende Zahlen (Dr. E. Herzog, Färber-Ztg. **1894/95**, 50; O. Schlesinger, Papierztg. **1895**, 1578; Dr. A. Herzog, Zeitschr. f. F.- und Textil-Chemie **1904**, 259):

	Titer	Stärke	Dehnbarkeit
Kunstseide	60 Den.	69 g	155 mm auf 1 m
-	65 -	83 -	171 - - 1 -
Trame	60 -	214 -	189 - - 1 -

Das spez. Gewicht beträgt etwas über 1,5 und ist ca. 13 % höher als das der natürlichen Seide. — Die Chardonnet-Seide besitzt einen hohen, aber mehr metallischen Glanz als die Naturseide, ist nicht so weich und geschmeidig, viel schwerer, bedeutend weniger elastisch, hat ein trockenes, strohiges „Toucher", es fehlt der eigentümliche krachende Griff; sie zeigt geringere Festigkeit und erträgt keine heißen Bäder.

Zu den künstlichen Farbstoffen zeigt sie große Affinität. Die Beachtung dieser Eigenschaften genügt in der Regel, um Kunstseide

[1]) S. auch: Dr. Karl Süvern: Die künstliche Seide. Berlin **1900**; 2. Aufl. Berlin **1907** und Herzog: Die Unterscheidung der natürlichen und künstlichen Seiden. Dresden **1910**.

von echter Seide zu unterscheiden. Es gibt aber noch andere Erkennungsmerkmale. Beim Verbrennen zeigt die erstere das charakteristische Verhalten der vegetabilischen Fasern. Die Lösung in Kalilauge wird gelb, die der echten Seide farblos. Kunstseide wird von einer alkalischen glycerinhaltigen Kupferlösung[1]) nicht gelöst (vgl. Tabelle S. 1028 u. 1029). Dieses Verhalten gestattet eine quantitative Trennung der künstlichen von der echten Seide. Unter dem Mikroskop erscheinen die Fasern regelmäßiger und dicker als die der Naturseide. Schließlich gibt eine Stickstoffbestimmung wertvolle Anhaltspunkte. Kunstseide enthält nur geringe Mengen (meist viel unter 1 %), echte Seide dagegen ca. 18,33 % Stickstoff.

Nach Süvern und Passon beträgt der Stickstoffgehalt in:

Chardonnet-Seide	0,05—0,15 %
Lehner-Seide	0,07 -
Pauly-Seide	0,13 -
China-Rohseide	16,60 -
Tussah-Seide	16,79 -

Glanzstoff. (Pauly-Seide), hergestellt nach dem Verfahren Bronnert-Fremery-Urban, aus einer Cellulose-Kupferammoniaklösung die unter Druck in die Spinnapparate gepreßt wird. Die austretenden Fäden koagulieren in der sie umgebenden Schwefelsäure oder Natronlauge.

Festigkeit der künstlichen Seiden:

Maulbeer-Seide mit 100 angenommen (Tussah 126):

Chardonnet-Seide	44 %
Vivier-Seide	24 -
Lehner-Seide	68 -
Pauly-Seide	45—50 -

Breite der Fasern[2]), im Wasser liegend gemessen:

bei	Chardonnet-Seide	im Mittel	45—60 μ,	Maximum	100 μ
-	Fismes-Seide	- -	40—80 -	-	120 -
-	Lehner-Seide	- -	60—90 -	-	135 -
-	Gelatine-Seide	- -	60—80 -	-	85 -
-	Pauly-Seide (Seidencellulose)	- -	40—50 -	-	75 -
-	Acetat-Seide[3])	- -	42,3 -	-	— -
-	echter Seide	- -	9—15 -	-	20 -

[1]) Herstellung der Lösung: 10 g Kupfervitriol werden in 100 g Wasser gelöst, 5 g reines Glycerin hinzugefügt und darauf so viel Kalilauge, bis der anfänglich entstehende Niederschlag wieder gelöst ist (Färber-Ztg. **1894/95**, 201).

[2]) K. Hassack, Österr. Chem.-Ztg. **1900**, 1. Alle künstlichen Seiden quellen, in Wasser auf den Objektträger gebracht, ganz bedeutend auf und zeigen eine Dickezunahme von $^1/_3$—$^1/_2$ der Breite im trockenen Zustande. Echte Seide verändert sich nicht im Wasser.

[3]) A. Herzog, Chem.-Ztg. **34**, 347; 1910.

Nach Massot (Leipziger Monatsschr. f. Textil-Ind. **1902**, 760, 832; **1905**, 131) beträgt die Dicke der Einzelfäden (der Kunstseidefaden besteht aus 6—20 Einzelfäden):

bei Chardonnet-Seide	in	Luft	gemessen	durchschnittlich	28,8 μ
- -	-	Glycerin	-	-	29,4 -
- Lehnerseide	-	Luft	-	-	35,4 -
- -	-	Glycerin	-	-	31,4 -
- Glanzstoff	-	Luft	-	-	29,5
- -	-	Glycerin	-	-	28,8 -
- Viskose-Seide	-	Luft	-	-	30,51 -
- -	-	Glycerin	-	-	35,46 -

Die Kunstseiden sind mithin dicker als echte Seide, deren Dicke nach von Höhnel 8—24, im Mittel 15 μ beträgt. (Vergleiche ferner: Massot, Färber-Ztg. **1907**, 204.)

Viskose-Seide. Die Viskoseseide verbrennt langsamer als Glanzstoffseide; sie quillt in Wasser stark auf. Der Querschnitt eines Bündels stellt ein Gebilde mit pflastersteinartig gruppierten Einzelfasern dar. (Dr. A. Herzog: Die Unterscheidung der natürlichen und künstlichen Seiden, **1910**, 25. Über das Verhalten gegen Reagenzien siehe auch K. Süvern und F. Mach, Färber-Ztg. **1903**, 54.)

Acetat-Seide. Über das Verhalten der Acetatseide hebt A. Herzog (Chem.-Ztg. **34**, 347; 1910) folgendes hervor: 1. Wasser bewirkt keine Aufquellung der Fasern. 2. Die Dichte ist auffallend niedrig (1,251). 3. Die zusammengesetzten Jodpräparate (Chlorzinkjod, Jod und Schwefelsäure) rufen eine deutliche Gelbfärbung hervor. 4. Eisessig löst in der Kälte. 5. Kupferoxydammoniak bewirkt keine Lösung. 6. Die Verbrennungsprobe verläuft wie bei tierischen Fasern (blasig-kohliger Rückstand). 7. Zwischen gekreuzten Nicols treten nur die niedersten Farben (grau) der ersten Ordnung auf. 8. Die längere Achse der in der Längsansicht der Fasern wirksamen optischen Elastizitätsellipse (Rand- und Flächenteile der Fasern) steht senkrecht zur Faserlängsrichtung. 9. Mit Kongorot gefärbte Fasern zeigen keinen Dichroismus. 10. Die beiden Hauptlichtbrechungskoeffizienten weichen nur sehr wenig voneinander ab. Im allgemeinen stimmt die Faser in ihrer mittleren Lichtbrechung mit Zitronenöl überein, in dem sie deshalb nahezu unsichtbar wird.

Vandura-Seide (Gelatine-Seide). Unter dieser Bezeichnung ist ein Erzeugnis nach dem Verfahren von A. Millar aus Gelatine und Formaldehyd bereitet worden. Die Fasern besitzen geringe Elastizität, brechen sehr leicht, zeigen Glasglanz und erweichen beim Erwärmen (werden deshalb durch ein heißes Bügeleisen glatt gedrückt). Trotz der verhältnismäßig billigen Herstellung konnte sich das Produkt dieser unvorteilhaften Eigenschaften wegen keinen Eingang in die Industrie verschaffen. Über das optische Verhalten der Gelatineseide berichtet A. Herzog (Österr. Chem.-Ztg. (2), **9**, 166; Chem.-Ztg. **30**, II. 372; 1906). Nach dessen Angaben ist sie schwach doppelbrechend, während sie nach Hassak einfach lichtbrechend sein soll.

Unterscheidung der Kunstseidearten nach C. Schwalbe (Färber-Ztg. **1907**, 273; Fischer, Jahresber. **1907**, II, 406). Erwärmt man etwa 0,2 g der Probe mit gleichen Mengen (ca. 2 ccm) Fehlingscher Lösung im Wasserbade etwa 10 Minuten lang, so zeigt beim Auffüllen der Probiergläser mit Wasser nur die Flüssigkeit in dem mit Chardonnet-Seide beschickten Glase eine Grünfärbung, während die Flüssigkeit in den Pauly- und Viskose-Seide enthaltenden Probiergläsern reinblau geblieben ist. An den Fasern der Chardonnet-Seide beobachtet man außerdem deutlich Abscheidung von gelbem bis rötlichem Kupferoxydul. Die Reaktion beruht auf dem verschiedenen Reduktionsvermögen der Kunstseiden. Nur bei Chardonnet-Seide, dem aus Nitrocellulose bereiteten Produkt, ist das Reduktionsvermögen einigermaßen erheblich.

Zur weiteren Unterscheidung von Pauly- und Viskose-Seide übergießt man gleiche Mengen dieser Kunstseiden mit Chlorzinkjodlösung, gießt nach wenigen Augenblicken den Überschuß des Reagens ab, füllt die Gefäße, etwa Probierröhren, mit Wasser auf, gießt dieses wieder ab und wiederholt diese Waschprozedur, bis das Wasser nur noch ganz hellgelb gefärbt oder farblos ist. Pauly-Seide (Glanzstoff) hat sich unter diesen Umständen nur sehr schwach angefärbt und verliert die bräunliche Tönung wieder sehr rasch beim Waschen, während Viskose die blaugrüne Färbung längere Zeit bewahrt.

P. Maschner (Färber-Ztg. **1910**, 352) benützt zur Unterscheidung der Kunstseidenarten ihr Verhalten beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure. Hierbei bleiben die Nitroseiden anfangs völlig farblos, und erst nach etwa 40 bis 60 Minuten ist eine schwach gelbliche Tönung der Flüssigkeit bemerkbar. Die Kupferoxydammoniakseiden nehmen beim Übergießen sofort einen deutlich gelblichen oder schwach gelblich-bräunlichen Ton an, die Flüssigkeit ist nach etwa 40 bis 60 Minuten gelblichbräunlich geworden. Die Viskoseseiden zeigen nach dem Übergießen sofort eine deutlich rötlichbräunliche Tönung, und nach etwa 40 bis 60 Min. ist die Flüssigkeit rotbraun gefärbt. Nach etwa 10 bis 20 Min. sind meistens die Fasern gelöst, und nach etwa 2 Stunden ist völlige Verkohlung eingetreten. Die Reaktion kann nur vergleichend mit bekannten Kunstseiden vorgenommen werden.

Zur Ausführung bringt man gleiche Mengen (ca. 0,2 g) der Untersuchungsseide und der Vergleichsseiden (lufttrocken und möglichst gleiche Titer) in kleine, trockne Erlenmeyerkölbchen, die auf weißem Papier stehen, und übergießt so gleichzeitig wie möglich mit gleichen Mengen (z. B. 10 ccm) konz. chemisch reiner Schwefelsäure. Man schüttelt einige Male um und beobachtet die sofort eingetretene Färbung der Fasern und das Aussehen der Flüssigkeit während einer Stunde. Die Differenzierung ist meistens nach ungefähr 40 bis 60 Minuten am deutlichsten.

Die Reaktion ist auch anwendbar bei gefärbten Kunstseidemustern, die natürlich vorher mit Hilfe von Chlorkalklösung oder

Permanganat und schwefliger Säure oder Hydrosulfitlösung vollkommen entfärbt, ausgewaschen und getrocknet werden müssen.

Die Methode wurde auch für die Unterscheidung roßhaar- und strohähnlicher Kunstseiden, wie Meteor, Sirius, Pan, Silkopan usw., brauchbar gefunden.

Unterscheidung der verschiedenen Kunstfasern nach V. Clement (Zeitg. **1909**, 1).

a) Man gibt eine Probe in eine Lösung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure. Kollodiumseide gibt (auch gut denitriert) die blaue Salpetersäurereaktion.

b) Man färbt mit einem basischen Farbstoff: Kollodiumseide färbt sich dunkel, Celluloseseide (Glanzstoff) auch wenn der Farbstoff in großem Überschuß vorhanden, nur in mittleren Tönen.

c) Man behandelt mit Schiffs Reagens (mit SO_2 entfärbte Fuchsinlösung). Kollodiumseide färbt sich dunkelrosa, Viskose wesentlich heller, Glanzstoff noch heller.

d) Der mikroskopische Querschnitt der Kunstseide ist verschieden. Kollodiumseide, wie überhaupt jede mit Hilfe eines flüchtigen Lösungsmittels erhaltene Kunstseide, erscheint bohnenförmig. Der Querschnitt der aus wäßrigen Lösungen gewonnenen Seiden ist, wenn in Einzelfasern gesponnen wurde, unregelmäßig; wenn in Faserbündeln gesponnen und gleich vorgezwirnt wurde, polygonal, und zwar meist fünfeckig. Hierbei erscheint Viskose scharfkantig, Glanzstoff mehr abgerundet. Diese eigentümliche Form entsteht dadurch, daß die Fasern beim Spinnen weich bleiben und sich gegenseitig abplatten.

Fäden aus Leim und Kasein sind fast rund, was in dem schnellen Erstarren und verhältnismäßig geringen Schwinden derselben seinen Grund hat.

e) Acetatseide ist daran zu erkennen, daß sie sich schlecht netzt; sie enthält beträchtliche Mengen gebundener Essigsäure, die nach dem Verseifen des Celluloseesters nachgewiesen werden kann.

f) Seiden aus Leim und Kasein sind sehr wenig wasserbeständig, brennen wie Naturseide und lösen sich in Alkalien.

Diese Reaktionen dürften genügen, um die Natur einer Kunstfaser festzustellen. Nur die Unterscheidung von Glanzstoff und Viskose, die sich in ihren Reaktionen sehr nahe stehen, bietet Schwierigkeiten.

Unterscheidung von Naturseide und Kunstseide nach V. Clement (Färber-Ztg. **1909**, 1).

Bei einiger Übung ist Naturseide von Kunstseide schon durch den Augenschein zu unterscheiden. Weiter können folgende Proben Aufschluß geben:

a) Man netzt einen Faden auf der Zunge: Kunstseide reißt leicht, natürliche Seide bleibt fest. Der Unterschied ist so beträchtlich, daß ein Zweifel kaum möglich ist.

b) Man verbrennt eine Probe: Seide und Fasern aus tierischen Stoffen qualmen und kohlen, Cellulose und Cellulosederivate brennen ruhig ab.

c) Man betrachtet eine Probe unter dem Mikroskop. Kunstseide ist viel gröber als natürliche Seide, auch ist das Bild ein anderes.

Die Unterscheidung von echter Seide und Kunstseide (Kollodium- und Gelatineseide) gelingt am besten mit Jodlösung[1]). (1 Teil KJ in 100 Teilen Wasser gelöst und der Lösung Jod im Überschuß zugesetzt.) Echte Seide wird hellbraun bis gelbbraun, Kollodiumseide schwarzviolett bis schwarz und Gelatineseide dunkelviolett. Bringt man die gefärbten Fasern dann in Wasser, so wird Kollodiumseide blau und bald farblos, während die beiden anderen die Farbe bewahren. Nach ca. 2 Stunden sind sie aber ebenfalls entfärbt.

W. Massot (Chem.-Ztg. 31, 799; 1907 Fischer, Jahresber. **1908**, II, 406) untersuchte verschiedene Kunstseiden mikroskopisch.

In einer verdienstvollen Schrift faßt A. Herzog[2]) die mikroskopischen, mikrochemischen, optischen und ultramikroskopischen Befunde für die Untersuchungen von Seidenprodukten zusammen. Die mikroskopischen Merkmale und die wichtigsten chemisch-physikalischen Reaktionen der natürlichen und künstlichen Seiden finden sich daselbst in Tabellen vereinigt. Von besonderem Interesse sind die dem Werke beigegebenen Mikrophotogramme (Ultramikroskopisches Übersichtsbild von Pauly-Seide, Ultrastruktur der Pauly-, Lehner-, Acetat-Seide, der Viskose, der Gelatineseide u.a.m.). Die ultramikroskopische Prüfung ist sehr geeignet zur Feststellung vorhandener Verunreinigungen; nach Ansicht des Verfassers[3]) dürfte sie daher ein vorzügliches Mittel der Betriebskontrolle im Kunstseidefabriken abgeben.

Wie A. Herzog bereits früher nachgewiesen hat (Zeitschr. f. Farben- und Textil-Chem. **1904**, 259), zeigen die natürlichen Seiden keinen oder doch keinen nennenswerten Dichroismus, während ein solcher bei den künstlichen Seiden, sofern man von der Gelatine- und Acetatseide absieht, stets deutlich erkennbar ist. Nach vorheriger Färbung auf dem Uhrglase bei mäßiger Temperatur mit entsprechenden Farbstoffen (am besten eignen sich hierfür Kongorot, Benzoazurin und Methylenblau) zeigen die Fasern beim Hin- und Herdrehen über dem Objektnicol des Polarisationsmikroskopes eine sehr deutliche Farbenwandlung (Dichroismus); nämlich:

Färbung der Faser mit	Basisfarbe	Achsenfarbe
Kongorot	blaßrot (fast farblos)	dunkelrot
Benzoazurin	rotviolett	blauviolett
Methylenblau	hellblau	blau

Die Basisfarbe wird angezeigt, wenn die Längsrichtung der Faser zur Schwingungsrichtung des Polarisators senkrecht steht; die Achsenfarbe gilt für die parallel gestellte Faser.

[1]) Privatmitteilung von Prof. Dr. C. Hartwich.

[2]) „Die Unterscheidung der natürlichen und künstlichen Seiden“ von Prof. Dr. Alois Herzog. Dresden **1910**.

[3]) loc. cit. 71.

Wichtigste chemisch-physikalische Reaktionen

	Natürliche Seiden		
	Echte Seide	Wilde Seide	Muschelseide
Quellung in Wasser	wenig auffallend	wenig auffallend	wenig auffallend
Verbrennung	kohliger Rückstand. Verbrennungsgase unangenehm riechend	kohliger Rückstand. Verbrennungsgase unangenehm riechend	kohliger Rückstand. Verbrennungsgase unangenehm riechend
Reaktion der Verbrennungsgase gegen Lackmuspapier	alkalisch	alkalisch	alkalisch
Färbung mit Jod- und Papierschwefelsäure (von Höhnel) [1]	gelb bis gelbbraun	gelb bis gelbbraun	von Natur aus gelb bis gelbbraun gefärbt
Färbung mit Chlorzinkjod (Herzberg) [2]	schwach gelb	schwach gelb	von Natur aus gelb bis gelbbraun gefärbt
Schwefelsäure konz. kalt	rasch gelöst	rasch gelöst	rasch gelöst
Eisessig	kalt und warm ohne Einwirkung	kalt und warm ohne Einwirkung	schwache Quellung
Chromsäure (halb gesättigt) [3]	in der Wärme rasch gelöst	in der Wärme sehr langsam gelöst; Fibrillen außerordentlich deutlich	in der Wärme vollständige Lösung; prächtige Längsstreifung
Kalilauge heiß 40 %	rasch gelöst	nach längerem Kochen Zerfall und teilweise Lösung	nach längerem Kochen Zerfall und teilweise Lösung; prächtige Längsstreifung
Kupferoxydammoniak [4]	Fibroin gelöst, Sericin ungelöst, stark gefaltet	Fibroin gelöst, jedoch langsamer; deutliche Längsstreifung; Quetschstellen rasch gelöst	starke Quellung ohne Lösung
Nickeloxydammoniak [5]	kalt: rasch gelöst; Färbung hellbräunlich, Sericin unlöslich	kalt: Quellung; heiß: starke Quellung und teilweise Lösung, Lösung hellbräunlich	kalt und warm: Quellung ohne Lösung, deutliche Längsstreifung
Alkalische Kupferglycerinlösung [6]	kalt: Fibroin gelöst; Sericin ungelöst. Flüssigkeit violett gefärbt	kalt: nahezu ohne Wirkung; heiß: Lösung unter Violettfärbung der Flüssigkeit; vorher Zerklüftung	kalt und warm: schwache Quellung ohne Lösung
Diphenylamin und Schwefelsäure [7]	ohne Einwirkung	ohne Einwirkung	ohne Einwirkung

[1]) Es wird so viel Jod in wäßriger Jodkaliumlösung gelöst, daß eine etwa 3 cm dicke Schicht klar und rubinrot erscheint. Ist in Verbindung mit Papierschwefelsäure (verd. Schwefelsäure der Papieranalyse) anzuwenden. Das zu

er natürlichen und künstlichen Seiden.

		Künstliche Seiden		
Kollodiumseide	Celluloseseide (Glanzstoff)	Viskose	Acetatseide	Gelatineseide
auffallend	auffallend	auffallend	nicht vorhanden	besonders auffallend
rasch verbrennend. Aschenmenge sehr gering (ca. 0,1%).	rasch und fast ohne Rückstand verbrennend	langsamer verbrennend	kohlig-blasiger Rückstand. Verbrennungsgase unangenehm riechend	kohlig-blasiger Rückstand. Geruch nach verbrannten Federn
sauer	sauer	sauer	sauer	alkalisch
blau mit rotviolettem Stich; starke Quellung	blau mit violettem Stich; starke Quellung	blau mit violettem Stich; starke Quellung	gelb	gelbbraun
rotviolett	rotviolett	rotviolett	gelb	gelbbraun
rasch gelöst	langsam gelöst; anfangs deutliche Längsstreifung	rasch gelöst; Längsstreifen nicht vorhanden	langsam gelöst	starke Quellung ohne Lösung
kalt und warm ohne Einwirkung	kalt und warm ohne Einwirkung	kalt und warm ohne Einwirkung	in der Kälte rasch gelöst	kalt: starke Zerklüftung (quer); heiß: nach längerem Kochen fast ganz gelöst
in der Kälte allmählich, in der Wärme rasch gelöst	in der Kälte allmählich, in der Wärme rasch gelöst	in der Kälte allmählich, in der Wärme rasch gelöst	kalt und warm: Quellung ohne Lösung	in der Wärme rasch gelöst
starke Quellung ohne Lösung	starke Quellung ohne Lösung	starke Quellung ohne Lösung	mäßige Quellung ohne Lösung	rasch gelöst
Quellung und langsame Lösung	Quellung und langsame Lösung	Quellung und langsame Lösung	gequollen, jedoch keine Lösung	blauviolett gefärbt, jedoch keine Lösung
kalt und warm: Quellung ohne Lösung	kalt und warm: Quellung ohne Lösung, Längsstreifung deutlich	kalt und warm: Quellung ohne Lösung, jedoch ohne Längsstreifung	kalt und warm: schwache Quellung ohne Lösung	kalt und warm: starke Kräuselung und Braunfärbung ohne Lösung
auch nach längerem Kochen ohne Einwirkung	auch nach längerem Kochen ohne Einwirkung	auch nach längerem Kochen ohne Einwirkung	auch nach längerem Kochen ohne Einwirkung	heiß: nach kurzer Zeit Lösung
intensiv blau	ohne Einwirkung	ohne Einwirkung	ohne Einwirkung	ohne Einwirkung

prüfende Fasermaterial wird auf dem Objektträger ausgebreitet, mittels starken Fließpapiers möglichst von Wasser befreit und hierauf ein Tropfen Papierjod kurze Zeit einwirken gelassen. Nach Entfernung des überschüssigen Papierjodes

Alle natürlichen und künstlichen Seidenfasern zeigen Doppelbrechung. Doch ist der Grad derselben außerordentlich verschieden. Für die technische Untersuchung hat lediglich die spezifische Doppelbrechung, wie sie sich in der Längsansicht der Fasern zu erkennen gibt, Interesse.

Die wichtigsten chemisch-physikalischen Reaktionen sind von A. Herzog (loc. cit. S. 37 und 38) übersichtlich in einer Tabelle vereinigt (s. S. 1028 u. 1029.).

Analyse der Gewebe aus natürlicher Seide und ihren Nachahmungen nach Coppetti (Ann. Chim. analyt. appl. **14**, 47; Chem. Zentralbl. **1909**, II, 315). Die Identifizierung von Seide- und Kunstseidefasern wird durch Chargierung mit Metallsalzen bedeutend erschwert, da diese viele Reaktionen verschleiern. Verf. empfiehlt Flußsäure zur Entfernung von Mineralsubstanzen, wobei die Gewebe nicht angegriffen werden. Man läßt die Gewebeproben in Handelsflußsäure 5—10 Minuten liegen und behandelt dann sukzessive mit siedender Seifenlösung, 5 proz. Salzsäure, Natriumhypochloritlösung und Salzsäure bei jedesmaligem guten Auswaschen. Reste von Farbstoffen kann man noch mit $KMnO_4$, dann SO_2 entfernen. Die schließliche Identifizierung der so präparierten Fasern aus Seide, verschiedenen Kunstseidesorten und mercerisierter Baumwolle erfolgt mit den üblichen Reagenzien und mit dem Mikroskop.

---

mit Filtrierpapier wird Papierschwefelsäure zugefügt und mit einem Deckglase bedeckt.

[2]) Man löst: a) 20 g trockenes Chlorzink in 10 g Wasser; b) 2,1 g Jodkalium und 0,1 g Jod in 5 g Wasser; a) und b) werden gemischt, der Niederschlag absetzen gelassen, die überstehende klare Flüssigkeit abgezogen und noch mit einem Splitter Jod versetzt. Vor Licht zu schützen.

[3]) Kaliumbichromat wird mit überschüssiger Schwefelsäure gemischt. Hat sich die ausgeschiedene Chromsäure aufgelöst, so wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt.

[4]) Kupferspäne werden so lange mit starkem Ammoniak behandelt, bis die entstandene blaue Flüssigkeit Baumwolle rasch auflöst (vor dem Gebrauch in kleinen Mengen herzustellen.)

[5]) S. S. 991 (5).

[6]) 10 g Kupfervitriol in 100 ccm Wasser gelöst, mit 5 g konzentriertem Glycerin versetzt und so viel Kalilauge zugefügt, bis der entstandene Niederschlag völlig gelöst ist.

[7]) Lösung von Diphenylamin in konz. reiner Schwefelsäure (vor dem Gebrauch in kleinen Mengen herzustellen).

Untersuchung der Appreturmittel.[1]

Von

Prof. Dr. R. Gnehm in Zürich.

Durch den Bleichprozeß werden die fremden Substanzen, die der Faser von Natur aus anhaften oder im Laufe der Verarbeitung an sie gelangen, entfernt. Das Gewebe verliert an Gewicht, wird lumpig, unansehnlich. Um den Gewichtsausfall zu decken und der Ware einen gewissen Griff und ein gefälliges Ansehen zu geben, wird sie der Appretur unterworfen. Die Operationen des „Zurichtens" oder „Appretierens" sind zweierlei Art:

a) Die Gewebe werden mit verschiedenen Substanzen imprägniert;

b) sie werden einer mechanischen Behandlung unterzogen.

Die wichtigsten Substanzen, die zur Appretur benutzt werden, sind:

1. Weizen-, Kartoffel-, Reis-, Maisstärke; Mehl; Dextrin und andere Stärkepräparate wie Kollodin, Apparatin; arabischer Gummi, Traganth, Pflanzenschleim, Abkochungen von Flechten (isländisches Moos), von Algen (Carragheen, Agar-Agar u. a. m.); Leim, Gelatine. Diese Stoffe sollen die Gewebe hart und steif machen;

2. um Weichheit und Glanz zu erzeugen, benutzt man Öle (z. B. Türkischrotöl), Talg, Stearin, Paraffin, Seife, Wachsarten usw.;

3. hygroskopische Substanzen, wie Glycerin, Ammonsalze, Chlormagnesium, Zinksalze usw. die den harten Griff der mit Stärke u. dergl. imprägnierten Stoffe mildern sollen;

4. als eigentliche Beschwerungsmittel kommen Kaolin, Chinaclay, Kalk-, Baryt- und Bleisalze und Traubenzucker in Betracht;

5. um die Appreturmassen zu färben, verwendet man Ultramarin, Berlinerblau, Smalte, Ocker, Indigokarmin, künstliche organische Farbstoffe; ferner, um den Stoffen metallischen Glanz zu geben: Metalle oder Schwefelmetalle in Form feiner Pulver;

6. Tonerde und Magnesiumsalze, ferner Lösungen von Kautschuk u. dergl. dienen zum Wasserdichtmachen;

---

[1]) Ausführlicheres siehe Depierre: Traité élémentaire des apprêts usw., S. 464; Herzfeld: Die techn. Prüfung der Garne und Gewebe, 1896; Massot: Anleitung zur Appreturanalyse, 1900; 2. erweiterte und vermehrte Auflage. 1911. Berlin. Julius Springer. S. auch: M. G. Tagliani: Sur le système adopté par la direction des douanes italiennes pour la détermination des apprêts dans les tissus finis. Rev. gén. des mat. color. 1909, 221.

7. um Stoffe schwer verbrennlich zu machen, benutzt man vorzugsweise wolframsaures Natron, dann auch Ammonsalze (phosphorsaures Ammoniak), Borax, Magnesiumsalze, Tonerdesalze, Silikate usw.;

8. Salicylsäure, Kampfer, Borsäure usw. sollen Pilz- und Schimmelbildung verhindern.

Die meisten dieser Appreturmittel werden für baumwollene und gemischte Baumwollfaser enthaltende Gewebe benutzt.

Für wollene Gewebe kommen Leim, Albumin, Dextrin, Stärke, Algen, Wasserglas usw. in Betracht.

Zum Appretieren der Seidenstoffe verwendet man Gummi (Traganth und arabischen Gummi), Flohsamenschleim, Schellack, Gelatine usw.

Die Anwesenheit von Appreturmasse in einem Gewebe, ob sie nur einseitig aufgetragen ist oder die Faser durchdringt, ist bei einiger Übung unschwer zu erkennen, namentlich wenn man zur Untersuchung eine Lupe benutzt. Stäubt ein Gewebe beim Zerreißen, so deutet dies bereits das Vorhandensein größerer Mengen von fremden Stoffen an.

Zur chemischen Prüfung verfährt man folgendermaßen:

Feuchtigkeitsbestimmung. Ein abgewogenes Stück des zu untersuchenden Gewebes wird bei 100° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Da die trockne Faser begierig Wasser aufsaugt, muß das Abwiegen in gut verschließbaren Glasgefäßen vorgenommen werden.

Bestimmung der fremden Substanzen. Ein gewogener und gut getrockneter Abschnitt von zirka 25 qcm Größe wird bei Siedehitze mit einer Abkochung von Malz in destilliertem Wasser behandelt, dann gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Gewichtsdifferenz entspricht der Menge der fremden Substanzen. Es können nach dieser Behandlung allfällig vorhandene unlösliche Seifen zurückgeblieben sein. Man erhitzt deshalb nochmals mit verdünnter Säure, wäscht, trocknet und wiegt.

Um die Natur und ungefähre Menge der anwesenden Substanzen kennen zu lernen, wird das Gewebe mehrere Stunden mit Wasser gekocht. Die Verdickungsmittel, die löslichen Salze, die erdigen Bestandteile werden hierbei von der Faser entfernt. Die Flüssigkeit wird abgegossen und filtriert. Rückstand und Filtrat gelangen getrennt zur Untersuchung.

Prüfung des Filtrats. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade konzentriert. Geben einige Tropfen davon mit Jodtinktur versetzt eine blaue bis rotviolette Färbung, so ist dadurch die Anwesenheit von Stärke nachgewiesen.

Die stärker konzentrierte Lösung wird mit dem 2—3 fachen Volumen Alkohol vermischt, dadurch werden gewisse Salze, sodann Leim, Dextrin und Gummi gefällt.

Leim wird aus der wäßrigen Lösung auch durch Tanninlösung ausgefällt.

Da Gummi links, Dextrin rechts polarisiert, so läßt sich deren Anwesenheit mit Hilfe des Polarisationsapparates feststellen.

Wird eine wäßrige Gummilösung mit Bleiessig versetzt, so fällt Gummi aus. Enthält eine Lösung gleichzeitig Gummi und Dextrin, so

fällt Bleiessig bei gewöhnlicher Temperatur Gummi, in der Wärme beide aus. Ist bei einem solchen Versuche kein Niederschlag entstanden, und enthält die Flüssigkeit doch einen organischen Körper, so ist wahrscheinlich Carragheenmoos u. dergl. vorhanden.

Durch Erwärmen einer Probe der konzentrierten Lösung mit etwas Salzsäure auf dem Wasserbad und Prüfen mit Fehlingscher Lösung ist das Vorhandensein von Zucker zu erkennen.

Eine andere Probe wird zur Trockne verdampft und mit Kaliumbisulfat versetzt. Auftretender Akroleingeruch weist auf Glycerin hin.

Untersuchung des Rückstandes. Dieser enthält die in Wasser unlöslichen Beschwerungsmittel, wie Gips, Baryumsulfat, Chinaclay usw.

Die mineralischen Bestandteile der Appreturmasse werden in gewöhnlicher Weise durch Untersuchung der Asche ermittelt.

Prüfung auf Fett und Kolophonium. Man kocht einen kleinen Abschnitt mit Soda und filtriert. Durch Zusatz von Säure zum Filtrat entsteht eine auf der Oberfläche sich ansammelnde Schicht von Fettsäure, während bei Anwesenheit von Kolophonium sich ein Niederschlag von Silvinsäure bildet.

Zur quantitativen Fettbestimmung extrahiert man eine gewogene Probe im Soxhletaparat und bestimmt das Gewicht des Verdampfungsrückstandes.

L. Pierre empfiehlt folgenden Gang der Analyse (L. Pierre, Ann. Chim. anal. appl. 9, 8; Chem. Zentralbl. 1904, I, 763):

Zur Untersuchung von Appreturen, in denen die gleichzeitige Anwesenheit von Fett, Seife, Glycerin, Gelatine, Stärke, Dextrin, Glukose, Chlormagnesium, Magnesiumsulfat, Chlorzink, Zinksulfat, Kaolin, Talk, kohlensaurem Kalk angenommen werden kann, eignet sich das nachstehend beschriebene Verfahren.

Man trocknet 30 g Substanz im gewogenen Becherglase im Trockenschrank, zieht das Fett durch wiederholtes Durchrühren mit Petroleumäther aus und filtriert durch ein kleines Filter. Den Rückstand kocht man mit 95 proz. Alkohol aus und filtriert durch das gleiche Filter. In Lösung gehen Seife, Glukose, Glycerin, $MgCl_2$, $ZnCl_2$. Man verjagt den Alkohol, löst in Wasser, zersetzt die Seife durch Salzsäure und löst die Fettsäuren in Äther. Die wäßrige Lösung füllt man zu 250 ccm auf, bestimmt in 50 ccm Mg als Pyrophosphat, in anderen 50 ccm das Zink als Sulfid. Glycerin wird durch die sirupöse Beschaffenheit des Abdampfungsrückstandes angezeigt und in 100 ccm wie in Wein bestimmt. In den noch übrigen 50 ccm bestimmt man die Glukose mit Fehlingscher Lösung. Im Rückstand der mit Alkohol behandelten Masse zieht man durch kaltes Wasser Dextrin und Sulfate aus, sofern die Stärke nicht als Kleister vorliegt. Dextrin wird durch Kochen mit Salzsäure invertiert, Mg und Zn wie üblich bestimmt. Im Rückstand wird die Stärke ebenfalls in Zucker übergeführt, Kalk als Oxalat bestimmt. Wasser, SiO_2, Al_2O_3 bestimmt man in einer besonderen Probe; das Wasser durch Trocknen von 5 g bei 110° bis zur Gewichtskonstanz, die beiden anderen nach Aufschließung mit $NaKCO_3$. Auf Gelatine prüft

man den wäßrigen Auszug mit Tannin. Man bestimmt sie durch Multiplikation des nach Kjeldahl in 2 g Substanz ermittelten Stickstoffgehaltes der Probe mit 6,5. Chlormagnesium wird als $MgCl_2 . 6\,H_2O$, Magnesiumsulfat als $MgSO_4 . H_2O$ eingesetzt, Kaolin als $2\,SiO_2 . Al_2O_3 . 2\,H_2O$, Talk als $3\,MgO . 4\,SiO_2 . H_2O$.

Den Publikationen über chemische Untersuchung von Appretur- und Schlichtemitteln von W. Massot (Monatsschr. f. Textilind., **1906**, Bd. 21, 255, 294, 327; **1907**, Bd. 22, Heft 2—6 Chem.-Ztg. Repert. 31, 388, 415; 1908) ist folgendes zu entnehmen:

In neuerer Zeit sind der Technik der Appretur mancherlei Präparate zugeführt worden, die einem wirklichen Bedürfnis entsprechen und sich praktisch bewährt haben, z. B. Nitrocellulose, Acetylcellulose, Viskose, Gummi-Tragesol, Monopolseife und Monopolseifenöl, Diastafor.

An anorganischen Körpern, die für Spezialzwecke in Betracht kommen, sind zu nennen:

Als Mittel zum Feuersichermachen der Waren werden neben den oben (S. 1032) erwähnten Substanzen nach neueren Verfahren benutzt: zinnsaures Natrium, Titansalze in Verbindung mit Stannaten.

Zum Beschweren: Chlorcalcium (an Stelle von Chlormagnesium), wo hohe Temperaturen nicht zu umgehen sind.

Als Desinfektionsmittel zum Konservieren von Appreturmassen sind gebräuchlich: Salicylsäure, Borsäure, Borax, Ameisensäure, Formalin, α- und β-Naphtol, Chlorzink, Sanatol.

Die chemische Analyse von Appreturmitteln hat stets mit Selbstzersetzungen dieser Körper infolge Gärung oder Schimmelbildung zu rechnen.

Stärke kann ganz oder teilweise in Dextrin oder Zucker übergehen; dieser kann durch Gärung zerfallen; ein ähnliches Schicksal erleiden oft die Pflanzenschleime und verlieren dann ihre Klebkraft.

Seifen erleiden eine Veränderung durch Abspaltung von Fettsäuren.

Bei der Analyse von appretierten Geweben ist zu überlegen, wie klein die Mengen sein können, die aus einer dünnen Appreturflotte auf die Fläche des Gewebes übertragen werden, und daß die Veränderungen, die in den Appreturmassen sich abspielen können, auch bei den appretierten Stücken, wenn auch in kleinerem Umfange, in Betracht kommen. Die Analyse muß sich ganz den jeweiligen Umständen anzuschließen suchen.

Zunächst ist mit einem Teil der Probe eine Veraschung vorzunehmen. Die Untersuchung der Asche wird sich dann auf die Feststellung von Silikaten zu richten haben, die sich in Gestalt von Chinaclay, Wasserglas, Talk Verwendung zu finden pflegen. Auch Borsäure und größere Mengen von Natriumsalzen wird man durch eine Vorprüfung festzustellen suchen. Im übrigen kommt die Analyse der in Lösung gebrachten Aschenbestandteile zur Durchführung, wobei in erster Linie auf Magnesiumsalze Rücksicht zu nehmen ist.

Um sich ein Urteil bilden zu können, in welcher Form die Salze vorhanden waren, ist es erforderlich, eine Prüfung auf Säuren entweder mit der wäßrigen Lösung des Appreturmittels vorzunehmen oder, falls dies nicht durchführbar ist, zunächst eine Schmelze der Appretursubstanz unter Zusatz von Natriumkaliumcarbonat und Salpeter herzustellen, diese in Wasser zu lösen, anzusäuern und besonders auf Chloride und Sulfate zu untersuchen.

Nicht zu übersehen bleibt der Wert mikroskopischer Durchmusterungen von in Wasser unlöslichen Sedimenten und Rückständen, wie sie beim Auskochen von Appreturmitteln mit Wasser oft hinterbleiben, oder wie man sie beim Abziehen appretierter Waren, die als Füllmittel unlösliche Salze aufweisen, erhalten kann. Wolframsaure Salze sowie Titanverbindungen sind nach den bekannten chemischen Methoden nachzuweisen.

Während man häufig bei einfach zusammengesetzten Mischungen mit Hilfe einiger einfacher Reaktionen die wissenswerten Bestandteile feststellen kann, erweist sich manchmal ein systematischer Untersuchungsgang zur Auffindung aller Einzelbestandteile als unbedingt notwendig.

Vorprüfungen, die mit dem wäßrigen Auszuge nach Entfernung etwaiger Fettkörper vorzunehmen sind, geben Wegleitung für die Wahl des Untersuchungsganges. Eine Trennung der wichtigsten Appreturmittel in zwei Gruppen läßt sich durch Fällung der konzentrierten wäßrigen Lösung oder des wäßrigen Auszuges durch Zusatz des 8—10 fachen Volumens starken Alkohols bewerkstelligen. Der schwierigere Teil der Untersuchung betrifft die Feststellung der Gegenwart von Pflanzenschleimen und nahestehender Körper, für welche genaue Reaktionen nicht für alle Fälle bekannt sind.

Ein gutes Kriterium für Pflanzenschleime, auch von Gummi-Tragasol, findet man in dem eigenartigen, oft ganz charakteristischen Aussehen der Fällungen durch starken Alkohol in Gestalt von fadenartigen oder auch flockigen sich zusammenballenden, stets aber durchscheinenden Gebilden. Zur Ausführung der Probe füllt man ein Reagenzglas ¾ mit 96 (Vol.-)proz. oder absolutem Alkohol und gibt von der zu prüfenden möglichst konzentrierten Lösung einige Kubikzentimeter hinzu. Nach dem Umschütteln zeigen sich Gebilde der erwähnten Art sehr bald, die namentlich bei Anwesenheit von Tragantschleim typisch fadenartig aussehen. Gummi-Tragasol schließt sich in seinem Verhalten ganz an die pflanzenschleimartigen Körper an. Basisches Bleiacetat erzeugt eine klumpige Fällung. Bei der Zersetzung derselben auf dem Filter nach möglichst vollständigem Abtropfen der Flüssigkeit durch 50 proz. Essigsäure hinterbleibt eine homogene dickschleimige nicht filtrierbare Masse, während kleinere Anteile mit der Essigsäure das Filter passieren und im bleihaltigen Filtrate enthalten sind. Versetzt man einen Teil dieses Filtrates mit Fehlingscher Lösung, bis der zuerst auftretende Niederschlag sich ganz oder nahezu völlig zu lösen beginnt, und setzt alsdann noch einen Überschuß von 10 proz. Natronlauge hinzu,

so macht sich nach einiger Zeit eine ganz ähnliche Reaktion bemerkbar, wie sie bei Gummi arabicum unter gleichen Umständen beobachtet werden kann. Die anfangs klare Flüssigkeit trübt sich in kurzer Zeit, wenn man sie einigemal durch die Bunsenflamme zieht, und scheidet schleimige flockige weiße Ballen ab. Eine ähnliche Erscheinung läßt sich bei Pflanzenschleimen, soweit die mit Bleiessig entstehenden Fällungen in Essigsäure löslich sind, nicht beobachten.

Zum Nachweis von Gummi arabicum läßt sich folgende Reaktion verwerten. Eine Probe der wäßrigen Lösung des Alkoholniederschlages (s. oben) versetzt man mit 5—6 Tropfen einer einprozentigen Guajakollösung und gibt einen Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung hinzu. Nach den Umschütteln bleibt die Flüssigkeit einige Zeit in der Kälte stehen. Gummi arabicum gibt sich durch deutliche rotgelbe oder rosarote Färbung zu erkennen, die unter Umständen sogar in Tiefrot übergehen kann.

Zu Appreturzwecken gebräuchliche Glukoselösungen sind nicht selten reich an Diastase. Man erhält in solchen Fällen mit Alkohol starke weiße Fällungen, auch wenn sonst keine Appreturmittel weiter, außer Zucker, zugegen sind. Der Nachweis von Diastase ist dann unschwer durch die verzuckernde Wirkung der Alkoholfällung auf Stärke zu erbringen und kann auch durch die übrigen bekannten Methoden erbracht werden.

Zum Nachweis der Glukose läßt sich auch die Phenylhydrazinreaktion verwenden. Nach der Fällung mit Alkohol bleibt die Glukose in Lösung, manchmal neben Glycerin. Nach Verjagung des Alkohols setzt man eine Probe der rückständigen klaren Flüssigkeit zu einer Lösung von Phenylhydrazinchlorhydrat in Wasser und Natriumacetat. Eine etwaige Osazonbildung, die bei nur Spuren von Zucker mikroskopisch verfolgt werden kann, bietet einen sicheren Anhalt zur Beurteilung.

Der Nachweis von Glycerin mit Hilfe der Akroleinreaktion läßt sich wirkungsvoll durch Mitbenutzung von Paranitrophenylhydrazin unterstützen: die vermutlichen Akroleindämpfe läßt man gegen einen Tropfen der Hydrazins strömen, der sich am konvexen Teile eines Uhrgläschens befindet. Akrolein veranlaßt die Bildung orangegefärbter Flocken, die sich unter dem Mikroskop in feine nadelförmige, meist sternförmig gruppierte Kryställchen auflösen und eine sehr sichere Erkennung auch kleiner Glycerinmengen ermöglichen. (S. auch: „Die qualitative chemische Prüfung der Appretur der Gewebe“. Monatsschr. f. Textilind. 23, 54; Zeitschr. f. angew. Chem. 22, 415; 1909.)

Namenregister.

Sachregister.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke)
Berlin und Fürstenwalde (Spree).